

### Exercice 1 : étude de la pile zinc-aluminium

On dispose :

- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate de zinc contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$  de concentration  $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- de 100 mL d'une solution aqueuse de sulfate d'aluminium contenant des ions  $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$  de concentration  $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- d'une lame de zinc de masse  $m_1 = 3,0 \text{ g}$  ;
- d'une lame d'aluminium de masse  $m_2 = 3,0 \text{ g}$  ;
- d'un pont salin ;
- d'un conducteur ohmique de résistance  $R$  ;
- de fils de connexion.

1. Réaliser le schéma annoté de la pile Zinc – Aluminium.
2. On branche un conducteur ohmique aux bornes de la pile. Compléter le schéma de la question précédente.

L'équation de la réaction quand la pile débite est :  $3 \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})} = 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{Zn}_{(\text{s})}$

3. Écrire l'équation de la réaction électronique qui se produit à l'électrode de zinc et celle qui se produit à l'électrode d'aluminium.
4. En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur. Justifier votre réponse.
5. Indiquer sur le schéma :
  - le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ;
  - le sens du courant ;
  - la polarité de la pile.
6. Déterminer les quantités de matières initiales (en mol) en ion  $\text{Zn}^{2+}$  et en aluminium solide  $\text{Al}_{(\text{s})}$ , sachant qu'on utilise la totalité des solutions disponibles pour réaliser la pile.
7. Compléter le tableau descriptif de l'évolution du système . En déduire le réactif limitant et la valeur  $x_{\text{max}}$  de l'avancement maximal.
8. Calculer la quantité maximale d'électricité  $Q_{\text{max}}$  que peut débiter cette pile. Justifier votre raisonnement à l'aide de la dernière colonne du tableau descriptif du système.

| Etat          | Avancement       | $3 \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})} = 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{Zn}_{(\text{s})}$ |  |   |   | Quantité d'électrons échangés |
|---------------|------------------|---|--|---|---|-------------------------------|
| initial       | 0                |   |  | 0 | 0 | 0                             |
| intermédiaire | x                |   |  |   |   |                               |
| final         | $x_{\text{max}}$ |   |  |   |   |                               |

### Exercice 2 : Pile nickel-cadmium du laboratoire

La pile nickel-cadmium est constituée de deux demi-piles reliées par un pont salin et mettant en jeu les couples oxydant-réducteur  $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}$  et  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cd}_{(\text{s})}$ . Chaque demi-pile contient 20 mL de solution aqueuse :

- l'une de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ )
- l'autre de sulfate de cadmium ( $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ).

Les concentrations molaires en électrolyte de ces solutions aqueuses sont identiques. Leur valeur  $c_0$  est égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Chacune des deux électrodes a une masse initiale de 2,0 g.

Soit l'équation de réaction :  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ni}_{(\text{s})} = \text{Cd}_{(\text{s})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}$

1. Réaliser le schéma annoté de la pile Nickel-Cadmium
2. Écrire les demi-équations électroniques. Préciser s'il s'agit d'une réduction ou d'une oxydation. Indiquer la polarité des électrodes de nickel et de cadmium.
3. Quel est le rôle du pont salin ?

### Exercice 3 : Principe d'une pile à hydrogène

La pile à hydrogène présente des avantages importants en termes d'environnement (rejets non polluants au cours de son utilisation et absence de nuisance sonore). Elle est constituée de deux électrodes à la surface desquelles ont lieu les réactions chimiques d'oxydoréduction et d'un électrolyte dans lequel se déplacent les ions (voir figure 1).

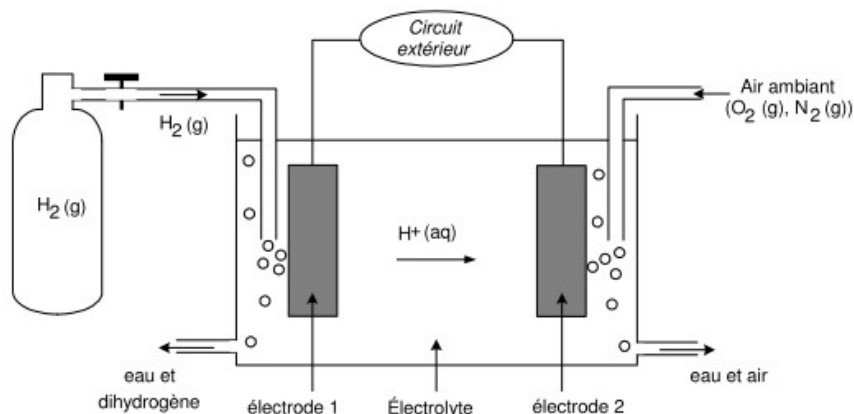


Figure 1

Au niveau de l'électrode 1, les molécules de dihydrogène  $H_2$ , provenant d'un réservoir, sont oxydées en ions  $H^+$ , qui se déplacent dans la solution électrolytique. Au niveau de l'électrode 2, des électrons, des ions hydrogène  $H^+$  de l'électrolyte et des molécules de dioxygène  $O_2$ , provenant de l'air ambiant, se combinent pour donner de l'eau.

Données : couples oxydant/réducteur :  $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$  et  $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$

Volume molaire d'un gaz  $V_m$  dans les conditions d'utilisation de cette pile :  
 $V_m = 24 \text{ L mol}^{-1}$

1. Écrire la demi-équation électronique qui correspond à l'oxydation du dihydrogène.
2. Préciser le sens de circulation du courant électrique dans le circuit extérieur.
3. Dans la suite de la partie 1, on écrira l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique qui a lieu au sein de la pile lors de son fonctionnement :  
 $O_{2(g)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$ . Expliquer pourquoi le dihydrogène est le réactif limitant.
4. On note  $n_i(H_2)$  la quantité initiale de dihydrogène.  
 En exploitant la demi-équation de la question 1, donner l'expression de la quantité d'électrons échangés  $n(e^-)$  en fonction de  $n_i(H_2)$ .
5. On note  $I$  l'intensité moyenne du courant électrique au cours du fonctionnement de la pile. On suppose que la pile s'arrête de fonctionner lorsque le réactif limitant est épuisé au bout d'une durée notée  $\Delta t$ .  
 Déterminer l'expression littérale de la quantité de matière  $n_i(H_2)$  du réactif limitant en fonction de l'intensité  $I$ , de la durée  $\Delta t$ , de la constante d'Avogadro  $N_A$  et de la charge élémentaire  $e$ .
6. Pour une durée de fonctionnement de 200 h et pour une intensité moyenne du courant électrique débité par la pile égale à 200 A, la quantité de matière du réactif limitant est  $n_i(H_2) = 7,5 \times 10^2 \text{ mol}$ .
7. Calculer le volume  $V(H_2)$  du réservoir de stockage nécessaire dans les conditions usuelles de température et de pression.
8. Au regard de ce résultat, quel inconvénient peut présenter l'utilisation de la pile à hydrogène dans les conditions usuelles de pression et de température ?

#### Exercice 4

On introduit dans un bécher (1) un volume  $V_1=100,0$  mL d'une solution de nitrate de plomb ( $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  ;  $2 \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration en soluté apporté  $c_1=0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans laquelle plonge une lame de plomb. Dans un second bécher (2), on verse un volume  $V_2=100,0$  mL d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration en soluté apporté  $c_2=0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans laquelle plonge un fil d'argent.

On dispose également d'un pont salin.

On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction:  $2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Pb}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$

1. Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

2. Indiquer sur le schéma :

- le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ;
- le sens du courant ;
- la polarité de la pile.

Après une heure d'utilisation La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par :  $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^{-}$ .

La pile fonctionne pendant une heure en fournissant un courant d'intensité constante  $I = 65 \text{ mA}$ .

Données : Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons  $1 \text{ F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire  $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

3. Calculer la quantité d'électricité  $Q$  échangée pendant une heure d'utilisation.

4. Calculer la quantité de matière d'électrons  $n_e$  échangée pendant cette durée.

5. Calculer la quantité de matière  $n(\text{Pb}^{2+})$  d'ions  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  formée pendant cette durée.

4. Calculer la concentration finale en ions  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$  dans le bécher (1).

#### Exercice 5 La pile cuivre aluminium

On introduit dans un becher un volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'une solution de chlorure d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$  ;  $3 \text{Cl}^{-}$ ), de concentration en soluté apporté  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans laquelle plonge une lame d'aluminium. Dans un second bécher, on introduit un volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$  ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ), de concentration molaire en soluté apporté  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , dans laquelle plonge une lame de cuivre. On relie les deux béchers à l'aide d'un pont salin contenant du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4^{+} + \text{NO}_3^{-}$ ). Lorsqu'on branche un voltmètre électronique avec sa borne COM reliée à l'électrode d'aluminium, on mesure une différence de potentiel  $U = + 1,8 \text{ V}$ .

1. Quelle est la polarité de la pile ?

2. Quel est le rôle du pont salin ?

On relie la pile à un conducteur ohmique.

3. Faire un schéma légendé en indiquant le sens du courant dans le circuit, et en représentant le déplacement des différents porteurs de charge à l'intérieur et à l'extérieur de la pile.

4. Écrire et nommer les réactions qui se produisent aux électrodes.

5. Montrer que la transformation entre les deux couples peut s'écrire :  
 $3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Al} = 3 \text{Cu} + 2 \text{Al}^{3+}$

La pile fonctionne pendant 1 h 30 min en débitant un courant d'intensité constante  $I = 40 \text{ mA}$ .

Données : Le faraday: valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

Masse molaire de l'aluminium:  $27 \text{ g mol}^{-1}$

6. Calculer la quantité d'électricité  $Q$  échangée pendant 1 h 30 min.

7. Calculer la quantité de matière d'électrons  $n_e$  échangée pendant cette durée.

8. Donner la relation entre  $n_e$  et  $n_{\text{Al}}$ , quantité de matière d'aluminium ayant disparu.

9. Calculer la perte de masse de l'électrode d'aluminium.