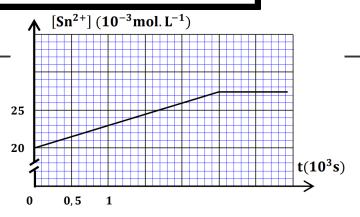
Transformation Spontanées dans les piles et production d'énergie

Exercice 1 : Étude de la pile plomb-étain

Les piles électrochimiques sont l'une des applications des réactions d'oxydo-réduction. Au cours de leur fonctionnement, une partie de l'énergie chimique se transforme en énergie électrique.

On réalise, à 25°, la pile plomb-étain en plongeant une plaque de plomb dans un bécher contenant un volume $V_1 = 30mL$ d'une solution aqueuse de nitrate de plomb $Pb^{2+} + 2NO_3^-$ de concentration mo-



laire initiale $C_1^0 = [\mathrm{Pb}^{2+}]$, et en plongeant une plaque d'étain dans un autre bécher contenant un volume $V_2 = V_1$ d'une solution aqueuse de chlorure d'étain II $\mathrm{Sn}^{2+} + 2\mathrm{Cl}^-$ de concentration molaire initiale $C_2^0 = [\mathrm{Sn}^{2+}]$. Les deux solutions sont reliées par un pont salin contenant une solution saturée de chlorure d'ammonium $\mathrm{NH}_4^+ + \mathrm{Cl}^-$.

On monte en série entre les pôles de la pile un conducteur ohmique (D), un ampèremètre et un interrupteur. On ferme l'interrupteur à l'instant t=0, un courant d'intensité I=17.13mA circule alors dans le circuit. La courbe ci-contre représente l'évolution temporelle de la concentration des ions Sn^{2+} .

Donnée

• La constante de Faraday: $F = 9,65.10^4 C.mol^{-1}$.

Soit K la constante d'équilibre, à 25° , associée à l'équation de la réaction:

$$Pb(s) + Sn^{2+}(aq) \rightleftharpoons Sn(s) + Pb^{2+}(aq)$$
(1)

Questions

- 1. En exploitant la courbe, déterminer le sens d'évolution du système chimique. (0,5pt)
- 2. Écrire l'équation de la réaction qui se produit au niveau de l'anode. (0,25pt)
- 3. Représenter le schéma conventionnel de la pile étudiée. (0,25pt)
- 4. Déterminer le sens de migration des ions chlorure Cl⁻ lors du fonctionnement de cette pile. (0,25pt)
- 5. En utilisant le tableau d'avancement de la réaction:
 - (a) Trouver, au cours du fonctionnement de la pile, l'expression de $[\operatorname{Sn}^{2+}]$ à un instant t en fonction de V_2 , C_2 , F, I et t. $(0.75 \mathrm{pt})$
 - (b) Montrer que:

$$K = \frac{2FC_2V_2 - I\Delta t}{2FC_2V_2 + I\Delta t} \tag{2}$$

où Δt est la durée maximale de fonctionnement de la pile. Calculer K. (1pt)

Exercice 2: Etude de la pile Cadmium – Argent

On étudie la pile Cadmium – Argent qui fait intervenir les deux couples ox/red : Ag⁺/Ag et Cd²⁺/Cd.

Données

- Le Faraday : $F = 9,65.10^4 C.mol^{-1}$.
- La constante d'équilibre associée à la réaction :

$$2Ag^{+}(aq) + Cd(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cd^{2+}(aq)$$
(3)

 $K = 5 \times 10^{40} \text{ à } 25^{\circ}.$

• La masse molaire du Cadmium : $M(Cd) = 112.4g.mol^{-1}$.

On réalise cette pile en plongeant une lame d'argent dans un bécher contenant un volume V=250mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $\mathrm{Ag^+} + \mathrm{NO_3^-}$ de concentration molaire initiale $C_1^i = 0.400mol.L^{-1}$, et une lame de cadmium dans un autre bécher contenant un volume V=250mL d'une solution aqueuse de nitrate de cadmium $\mathrm{Cd^{2+}} + 2\mathrm{NO_3^-}$ de concentration molaire initiale $C_2^i = 0.200mol.L^{-1}$. On relie ensuite les deux solutions par un pont salin.

On branche entre les électrodes de la pile un conducteur ohmique monté en série avec un ampèremètre et un interrupteur.

- 1. Choisir la proposition juste parmi les affirmations suivantes :
 - (a) Le pôle positif de la pile est l'électrode d'argent.
 - (b) L'oxydation se produit au niveau de la cathode.
- 2. Exprimer, à un instant t, le quotient de réaction Q_r en fonction de l'avancement x de la réaction.
- 3. Calculer Q_r à l'instant t = 10h.
- 4. Calculer la variation de la masse de l'électrode de cadmium entre l'instant t=0 et l'instant où la pile est usée.