EXERCICE I. LA PILE SOUS TOUTES SES FACES (6,5 points)
Amérique du sud 11/2008

Depuis la découverte de la pile par Alessandro Volta en 1800, de nombreux scientifiques ont cherché (et cherchent encore) à fabriquer des piles de plus en plus performantes (transport plus facile, encombrement plus faible, durée de fonctionnement plus longue, intensité débitée plus grande...).
On se propose dans cet exercice d'étudier quelques caractéristiques de trois modèles de piles :
- *une pile "classique ", celle de J. Daniell ;*
- *un accumulateur rechargeable ;*
- *une pile à combustible.*

Les trois parties* de *cet exercice sont indépendantes.

1. La pile Daniell.

Conçue en 1836 par le physicien britannique John Daniell, elle met en jeu les deux couples $Zn^{2+}(aq)$ / $Zn(s)$ et $Cu^{2+}(aq)$ / $Cu(s)$. Elle offre l'avantage sur la pile de Volta de délivrer un courant constant. Initialement, les deux solutions étaient séparées par une paroi en terre poreuse. Cette paroi fut remplacée par une feuille de parchemin permettant à la pile de débiter un courant plus intense.
Le modèle présenté sur la ***feuille annexe, à rendre avec la copie,*** *est constitué de deux demi-piles reliées par un pont salin au nitrate de potassium $K^+(aq) + NO_3^-(aq)$.*
Les solutions aqueuses de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre utilisées ont la même concentration molaire en ions zinc et en ions cuivre : $[Cu^{2+}] = [Zn^{2+}] = 1{,}0\ mol.L^{-1}$
L'électrode positive de cette pile est l'électrode de cuivre.

1.1. Légender le schéma de la figure 1 de **la feuille en annexe, à rendre avec la copie**, en indiquant :
- la nature de chaque électrode ;
- la nature des ions métalliques présents dans les béchers ;
- le sens conventionnel du courant et le sens du mouvement des électrons.

1.2. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes en précisant pour chacune d'elles s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.
1.3. En déduire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

1.4.1. Donner l'expression littérale du quotient de réaction associé à la réaction dont l'équation a été donnée en réponse à la question 1.3.
1.4.2. Calculer sa valeur $Q_{r,i}$, dans l'état initial du système.
1.4.3. Cette valeur est-elle en accord avec la polarité de sa pile indiquée dans l'énoncé ? Justifier.
Donnée : Pour la réaction d'équation $Cu^{2+}(aq) + Zn(s) = Cu(s) + Zn^{2+}(aq)$, *la constante d'équilibre vaut* $K = 1{,}9 \times 10^{37}$.

1.5. Comment évoluent les concentrations des ions métalliques dans chacun des béchers ?
1.6. En déduire le sens du mouvement des ions présents dans le pont salin.

2. L'accumulateur au plomb.

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté. Robuste et bon marché, il peut débiter des courants de très grandes intensités (plusieurs centaines d'ampères). C'est pourquoi il est utilisé pour alimenter les démarreurs des moteurs thermiques (voitures et camions).
Un élément d'accumulateur est constitué de deux électrodes, l'une en plomb $Pb(s)$, l'autre en plomb recouverte d'oxyde de plomb $PbO_2(s)$. Ces deux électrodes sont immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique.

L'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en générateur s'écrit :

$$PbO_2(s) + 4\ H^+(aq) + Pb(s) = Pb^{2+}(aq) + Pb^{2+}(aq) + 2\ H_2O(l)$$

2.1. Identifier les deux couples oxydant/réducteur qui interviennent dans le fonctionnement de ce générateur.

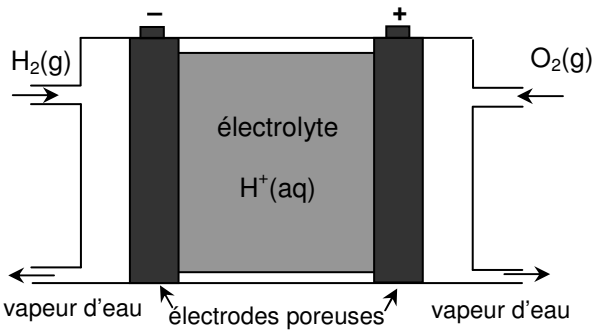
On s'intéresse dans ce qui suit à la charge de l'accumulateur.
Lors de la charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur. Un générateur de charge, de force électromotrice supérieure à celle de l'accumulateur impose le sens du courant (voir figure 2 de ***la feuille en annexe, à rendre avec la copie****).*

2.2. Sur la figure 2, indiquer l'anode et la cathode de l'accumulateur.
2.3. La transformation est-elle spontanée ou forcée ?
2.4. Écrire l'équation de la réaction chimique qui modélise dans le sens direct la transformation chimique qui se produit lors de la charge.
2.5. Comment évolue le quotient de cette réaction par rapport à la constante d'équilibre lors de cette transformation ?

3. La pile à combustible à hydrogène

Si le principe de la pile à combustible est connu depuis 1839 (C. Schönbein puis William R. Grove), ce n'est que dans les années 1950 que Francis T. Bacon réalise les premiers prototypes. Les piles à hydrogène alimentaient en électricité les missions Apollo qui permirent aux astronautes américains de se poser sur la Lune. Elles équipent encore actuellement les navettes spatiales. Convertisseur d'énergie non polluant, la pile à hydrogène serait le générateur idéal des voitures à moteur électrique mais le coût de fabrication élevé (les électrodes contiennent du platine qui joue le rôle de catalyseur) et la difficulté de stocker le dihydrogène freinent son développement.

Une cellule de pile à hydrogène est constituée de deux électrodes poreuses séparées par un électrolyte (acide dans le cas présent).
À la borne négative, le dihydrogène réagit suivant l'équation :
$H_2(g) = 2\ H^+(aq) + 2\ e^-$
À la borne positive, le dioxygène réagit suivant l'équation :
$O_2(g) + 4\ H^+(aq) + 4\ e^- = 2\ H_2O(l)$
L'équation de fonctionnement de la pile s'écrit alors :
$O_2(g) + 2\ H_2(g) = 2\ H_2O(l)$



Des essais montrent qu'une voiture munie d'un moteur électrique alimenté par une pile à hydrogène consomme 2,5 kg de dihydrogène pour parcourir 500 km en 6 h 40 min.

3.1. Calculer la quantité de matière de dihydrogène consommée pendant la durée du trajet.
3.2. En déduire la quantité d'électrons (en mol) qui circule dans le circuit extérieur (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système).
3.3. Calculer la quantité d'électricité totale débitée par la pile, puis l'intensité du courant, supposée constante pendant la durée du trajet.
Remarque : l'intensité calculée, très grande, ne correspond pas à la réalité car, dans une voiture, plusieurs éléments de pile sont montés en série.

Données : *Masse molaire atomique de l'hydrogène* $M(H) = 1{,}00\ g.mol^{-1}$
1 faraday $(1F) = 9{,}65 \times 10^4\ C.mol^{-1}$
Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$
Charge électrique élémentaire : $e = 1{,}60 \times 10^{-19}\ C$

ANNEXE DE L'EXERCICE I :

À RENDRE AVEC LA COPIE

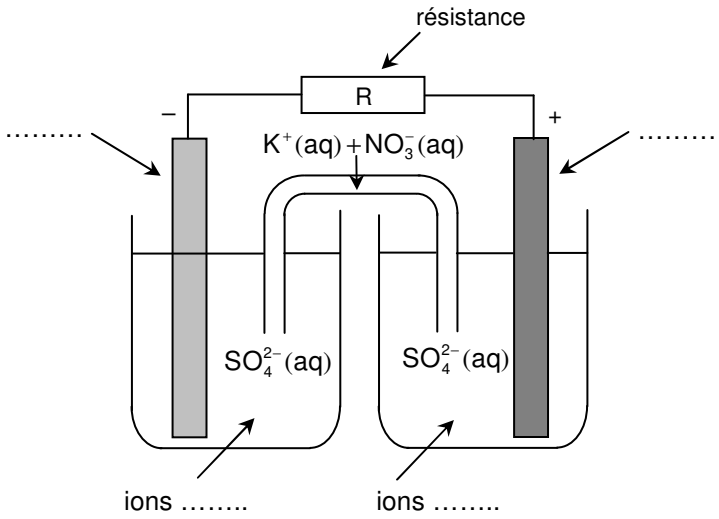


Figure 1

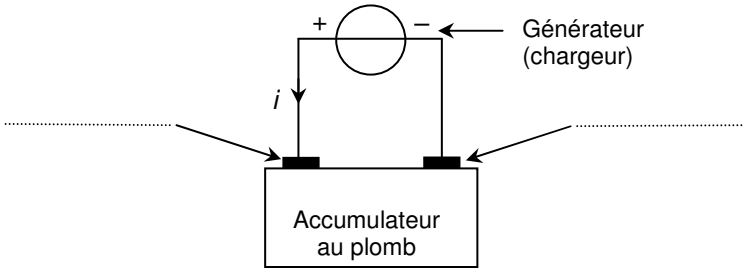


Figure 2