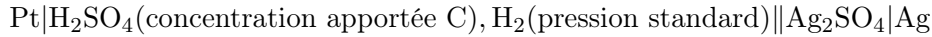


TD07 : conversion, stockage

Thermodynamique de l'oxydoréduction

EC015. Produit de solubilité (**).

On considère à 25°C la pile suivante :



Données : $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,80 \text{ V}$, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V}$, $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

→ Sachant que la force électromotrice de la pile vaut $e = 0,70 \text{ V}$, déterminer le produit de solubilité de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$.

On admettra que la réaction $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ est totale et qu'elle fixe les concentrations de H^+ et SO_4^{2-} dans la solution.

Réponse : $pK_s = 5,7$

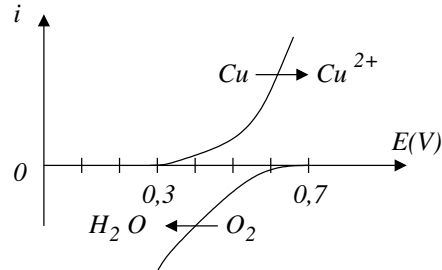
EC044. Corrosion du cuivre (**)

1. Montrer que le cuivre peut s'oxyder dans une eau aérée et acidifiée. Écrire la réaction avec un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le dioxygène et calculer sa constante thermodynamique K° à $T = 298 \text{ K}$.

On donne les potentiels standard :

$$E_1^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = 0,34 \text{ V} \text{ et } E_1^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}.$$

2. La corrosion du cuivre est lente.



Expliquer cette « faible » vitesse à l'aide des courbes intensité-potentiel fournies. Donner la valeur du potentiel mixte.

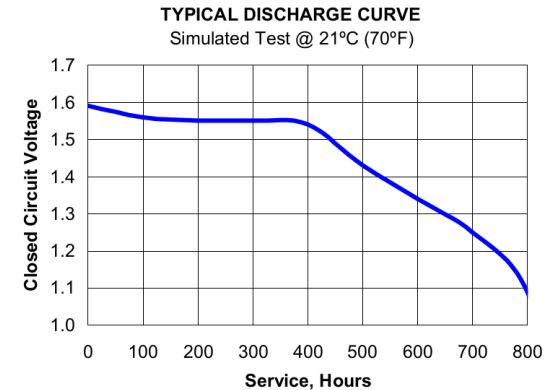
3. En présence d'ammoniac NH_3 en excès, Cu^{2+} donne le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ de constante de formation $\beta_4 = 10^{12,7}$. Dans ces conditions (Cu en milieu ammoniacal aéré) l'oxydation est beaucoup plus rapide. Interpréter ce résultat grâce aux courbes $i(E)$ que l'on tracera qualitativement.

Réponses : 1 : $K^\circ \simeq 2,2 \times 10^{59}$; 3 : $E_1^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}) = -0,04 \text{ V}$

Conversion chimique → électrique

EC016. Capacité d'une pile bouton (**).

Sur le site du fabricant de piles « Energizer », on peut trouver les caractéristiques suivantes pour une pile bouton à l'oxyde d'argent ($\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$).



Battery Voltage	Average weight	Volume	Average Capacity
1,55 V	2,3 g	0,57 cm ³	150 mAh to 1,3 V

La courbe de décharge a été réalisée à l'aide d'une résistance de 6,5 kΩ.

1. Proposer un montage expérimental permettant de réaliser la courbe de décharge.
2. Retrouver à l'aide de la courbe l'ordre de grandeur de la capacité de la pile.
3. Estimer, en Wh/kg, l'énergie massique de cette pile.
4. Dans cette pile, quel « élément chimique » subit l'oxydation ? Quel « élément chimique » subit la réduction ?

Réponses : 2 : $Q = 0,15 \text{ A} \cdot \text{h}$; 3 : $\mathcal{E}_m \simeq 1 \times 10^2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$; 4 : le zinc solide est oxydé, l'argent au degré d'oxydation I est réduit

EC017. Pile au lithium (*).

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes. Ces piles sont constituées d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO_2 et d'une borne négative en lithium (LiPF_6) dissous dans un solvant organique et concentré en ion Li^+ . Le compartiment cathodique contient en outre des ions H^+ . Les couples électrochimiques concernés sont $\text{MnO}_2(\text{s})/\text{MnO}(\text{OH})_{(\text{s})}$ et $\text{Li}^+/\text{Li}_{(\text{s})}$

Données : masse de l'électrode de lithium : 2,0 g ; courant débité par la pile : $I = 0,10 \text{ mA}$. Masse molaire du lithium $M = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Écrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile.
- Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
- Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que la quantité de matière n_e d'électrons que peut transférer la pile. En déduire, en $A \cdot h$, la quantité d'électricité Q que la pile peut fournir.
- Exprimer la capacité massique C_m , c'est à dire la quantité maximale d'électricité que cette pile peut produire par kilogramme de lithium. Positionner cette pile par rapport à d'autres piles dont les capacités massiques exprimées en $A \cdot h \cdot kg^{-1}$ valent respectivement : 480 (Cd), 500 (Zn), 820 (Ag). Conclusion.
- Calculer l'autonomie de la pile en années. On supposera que le lithium constitue le réactif limitant.

Réponses : 1 : $Li = Li^+ + e^-$, $MnO_2 + H^+ + e^- = MnO(OH)$,

$Li + Mn(O_2) + H^+ = Li^+ + MnO(OH)$; 3 : $Q \simeq 7,8 A \cdot h$; 4 : $C_m = 3,9 \times 10^3 A \cdot h \cdot kg^{-1}$;

5 : autonomie 9 ans

EC018. Pile à combustible (*)

Soit la pile $Pt|H_{2(g)}(1 \text{ bar})|\text{sol. aqueuse } HCl(0,1 \text{ mol.L}^{-1})|O_{2(g)}(1 \text{ bar})|Pt$

Données : potentiels standard (298 K, pH=0) : $E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V}$, $E_{O_2/H_2O}^\circ = 1,23 \text{ V}$.

- Écrire les deux demi-équations ayant lieu aux électrodes et la réaction globale.
- Déterminer la force électromotrice de la pile.
- Un moteur d'une petite automobile requiert une puissance de 50 kW. Calculer la charge débitée en une heure. En déduire la consommation en dihydrogène en $kg \cdot h^{-1}$.
- Justifier la nécessité de stocker le dihydrogène sous pression élevée.

Réponses : 1 : $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$, $H_2 = 2H^+ + 2e^-$, $2H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2H_2O(l)$

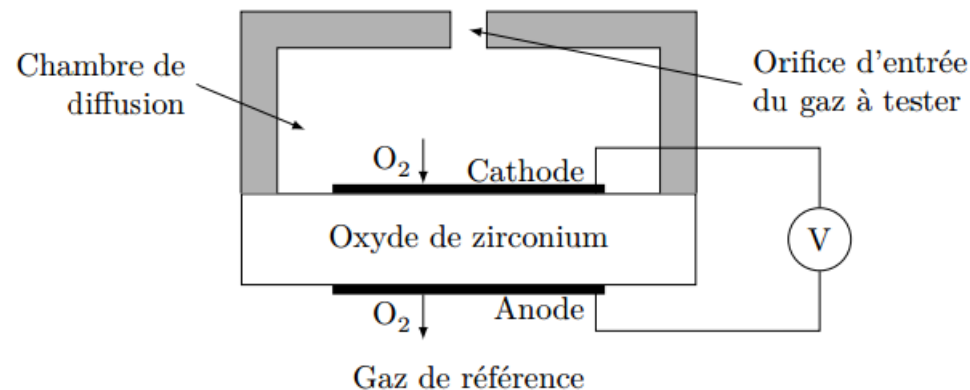
2 : $\Delta E = 1,23 \text{ V}$; 3 : $Q = 1,46 \times 10^8 \text{ C}$, $m_{H_2} = \frac{Q}{2F} \times M_{H_2} = 1,5 \text{ kg}$

EC060. Analyseur d'oxygène (CS PSI 2018, **)

Il existe plusieurs techniques permettant de déterminer la proportion de dioxygène présent dans l'air ou dans un mélange gazeux.

Certaines céramiques, comme celles constituées d'oxyde de zirconium ZrO_2 , ont la propriété d'être conductrices d'électricité à haute température grâce au

déplacement d'ions oxygène, de formule O^{2-} . Un disque d'oxyde de zirconium est monté entre le gaz à mesurer et un gaz de référence (l'air en général). Des électrodes sont reliées à chaque face du disque (Cf. figure).



On admet que l'activité de l'ion O^{2-} est la même à l'anode et à la cathode.

- Écrire les demi-équations électroniques à l'anode et à la cathode.
- Exprimer les deux potentiels d'électrodes en fonction des activités. En déduire la tension e entre la cathode et l'anode de la pile ainsi constituée.
- Montrer que la fonction $e = f(\ln(P_{O_2}))$ est une droite. Quel est l'intérêt d'avoir une réponse proportionnelle à un logarithme ?
- On considère que la cellule est chauffée à $650^\circ C$. Que vaut e pour un mélange gazeux issu d'une combustion contenant 12 ppm (parties par millions : 1 ppm correspond à une fraction molaire égale à 10^{-6}) de dioxygène ? On considère que les pressions sont égales à 1 bar de part et d'autre du disque de zirconium. Commenter le résultat.

Réponses : 1 : anode $2O^{2-} = O_2 + 4e^-$, cathode $O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$; 2 : $e = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{O_2,c}}{P_{O_2,réf}}\right)$;
4 : $e = -0,239 \text{ V}$

Conversion électrique \rightarrow chimique

EC034. Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée (**).

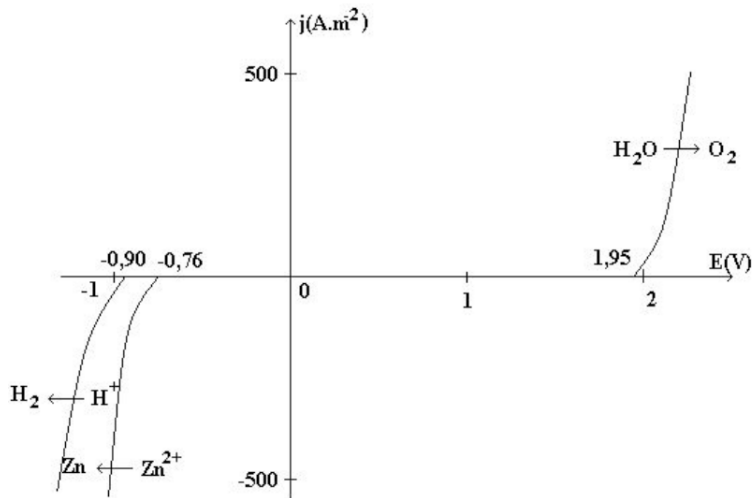
On dispose d'une solution de sulfate de zinc à $2,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ que l'on acidifie par de l'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le pH de la solution sera considéré égal à 0.

Pour obtenir le zinc sous forme métallique, on procède à l'électrolyse de cette solution. Les électrodes utilisées sont : cathode en aluminium et anode en plomb

toutes deux inattaquables en milieu sulfate. Les cuves sont en ciment revêtues de polychlorure de vinyle (PVC).

Données : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.
 masse molaire $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constante de Faraday $\mathcal{F} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Nous considérerons dans la suite que les ions sulfates ne participent à aucune réaction. **D'un point de vue thermodynamique**, quelles sont les réactions qui peuvent avoir lieu à la cathode ? à l'anode ? En déduire la réaction d'électrolyse attendue. Quelle différence de potentiel devrait-on appliquer ?
2. À l'aide la figure ci-dessous, donner l'équation d'électrolyse qui a réellement lieu. A quoi sont dus ces changements ? Si on impose une densité de courant de $500 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$, quelle devrait être la différence de potentiel appliquée aux bornes des électrodes ?
3. La différence de potentiel à imposer est en réalité de 3,5 V. Expliquer la différence par rapport à la valeur estimée à la question précédente.
4. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au dépôt de 1 kg de zinc. On considère que le rendement faradique est de $\rho_f = 0,95$.



Le zinc se trouve à l'état naturel sous forme de sulfure ZnS qui possède plusieurs formes allotropiques dont la structure blende. Dans la structure blende, les éléments zinc forment un réseau cubique à faces centrées et les éléments soufre occupent la moitié des sites tétraédriques.

5. Représenter avec clarté la maille de la structure blende.

6. Déterminer la valeur du paramètre de maille.

Données :

masse molaire $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\mathcal{N}_a = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, densité ZnS : $d_{\text{ZnS}} = 4,09$

Réponses : 1 : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$, 1,23 V ; 2 : $\text{Zn}_{(aq)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Zn}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_{(aq)}^+$
 $\Delta E_0 \simeq 2,2 - (-0,9) = 3,1 \text{ V}$; 3 : chute ohmique ; 4 : $\frac{\mathcal{E}}{m_{\text{Zn}}} = \frac{2\Delta E\mathcal{F}}{M_{\text{Zn}}\rho_f} = 11 \text{ MJ/kg}$;
 6 : $a = 540 \text{ pm}$

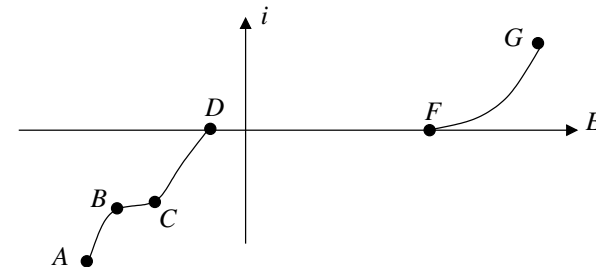
EC035. Electrolyse, formation d'une couche de nickel (**)

On a une électrode de fer et une électrode de platine inattaquable qui baignent dans une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-} , H_2O). On souhaite déposer une couche de nickel sur le fer.

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$
 $pH = 0$, surtensions à vide : $\eta_0(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,5 \text{ V}$

Pour simplifier, on prendra les activités des espèces égales à 1.

1. Justifier que l'électrode de fer doit être la cathode. Préciser par un schéma le branchement du générateur. Quelles sont les réactions possibles à la cathode et à l'anode ?
2. Tracer les courbes intensité-potential. Quelle est la tension minimale pour réaliser l'électrolyse à courant nul ?
3. Pour un courant $i = 2,0 \text{ A}$, on considère les surtensions $\eta(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,6 \text{ V}$, $\eta(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,1 \text{ V}$, et une résistance $r = 0,15 \Omega$. Calculer la force électromotrice dans ce cas.
4. Sachant que $M(\text{Ni}) = 62 \text{ g/mol}$, calculer la masse de nickel formée au bout d'une heure d'électrolyse.
5. On donne la courbe intensité-potential pour l'électrolyse. Donner la signification des différentes parties.



Réponses : 1 : À l'anode : $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; à la cathode $\text{Ni}_{(aq)}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(s)}$
 ou $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$; 2 : $U_{\text{min}} = 1,46 \text{ V}$; 3 : $E = 2,46 \text{ V}$; 4 : $m_{\text{Ni}} = 2,3 \text{ g}$

Pour aller plus loin

EC051. Utilisation du sodium métallique (CCP, PC, 2017, **)

DOC 1. Accumulateur soufre-sodium

Le soufre est un non métal se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux. Le soufre est instable dans l'eau en milieu alcalin.

Les accumulateurs soufre-sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à 350°C) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (1) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (2) contenant du sodium liquide.

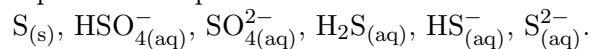
Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (1). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (1), en anions trisulfure S_3^{2-} . Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (1).

La tension, mesurée à intensité nulle aux bornes de l'accumulateur, est de $1,79\text{ V}$ à 350°C . Elle diminue de $0,90\text{ mV}$ par degré Celsius. Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse	1,75 kg	Capacité	240 A · h
Intensité de décharge	24 A	Tension de décharge	1,65 V

D'après les Ressources documentaires des Techniques de l'Ingénieur
Référence D3355 – Jack Robert, Jean Alzieu (10 août 2005)

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du soufre représenté ci-après sont les suivantes :



Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E-pH du soufre et représentées en pointillé.

1. Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en figure 14, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F).

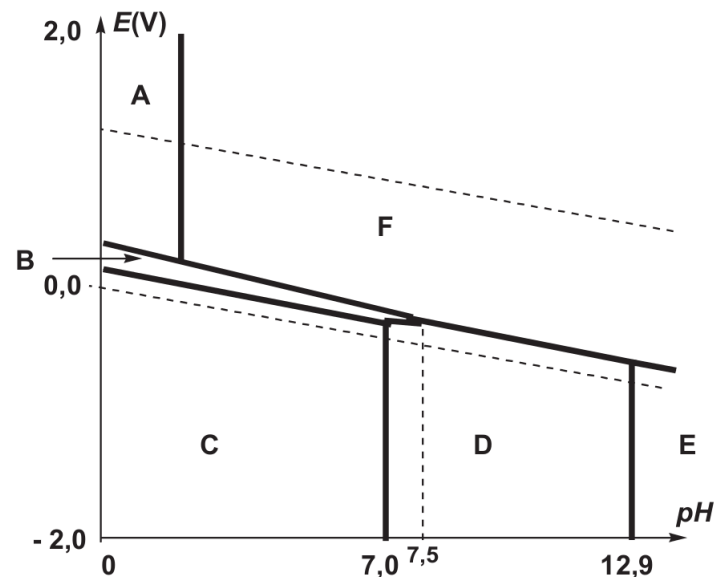
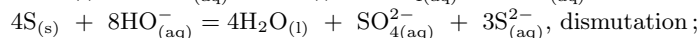
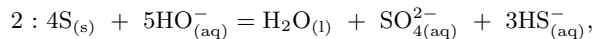


Figure 14 – Diagramme E-pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2. Écrire les équations des transformations chimiques possibles du soufre dans l'eau en milieu alcalin. Nommer ces transformations.
3. Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} en supposant que cet anion est acyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central.
4. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié, le sens de déplacement des porteurs de charge.
5. Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le tableau du document. Commenter.

Données : $M(\text{Na}) = 23\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $Z(\text{S}) = 16$.

Réponses : 1 : A : HSO_4^- , B : S, C : H_2S , D : HS^- , E : S^{2-} , F : SO_4^{2-} ;



3 : géométrie coudée ; 4 : $2\text{Na}_{(l)} + 3\text{S}_{(l)} = \text{Na}_2\text{S}_{3(s)}$; 5 : $m_{\text{Na}} = 2,1 \times 10^2\text{ g}$, $m_{\text{S}} = 4,3 \times 10^2\text{ g}$.