

### TD07 : conversion, stockage (correction)

#### EC015. Produit de solubilité (\*\*).

La force électromotrice est par définition la différence des potentiels d'électrode :

$$e = E_{\text{cath.}} - E_{\text{anode}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

$$e = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+]) - [E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ + 0,06 \log([\text{H}^+])]$$

La concentration en  $\text{Ag}^+$  est liée au produit de solubilité :  $K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]$

La réaction totale  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  impose  $[\text{H}^+] = 2C$  et  $[\text{SO}_4^{2-}] = C$ .

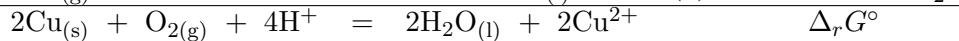
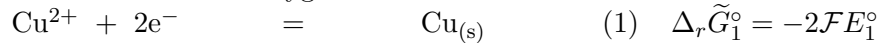
On en déduit :  $e = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,03 \log(K_s) - 0,03 \log(C) - 0,06 \log(2C)$

Avec  $pK_s = -\log(K_s)$ , on obtient finalement :

$$pK_s = \frac{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - e - 0,03 \log(C) - 0,06 \log(2C)}{0,03} \Rightarrow \boxed{pK_s = 5,7}$$

#### EC044. Corrosion du cuivre (\*\*).

- En passant par les demi-équations, on écrit l'équation de la réaction entre le cuivre solide et le dioxygène :



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) = \Delta_r \tilde{G}_2^\circ - 2\Delta_r \tilde{G}_1^\circ = -4\mathcal{F}(E_2^\circ - E_1^\circ)$$

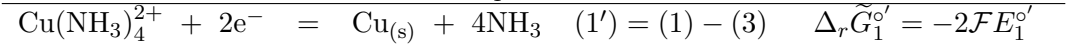
On en déduit :  $\frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln(K^\circ) = (E_2^\circ - E_1^\circ)$ , c'est à dire pour  $T = 298 \text{ K}$  :

$$\frac{0,06}{4} \log(K^\circ) = E_2^\circ - E_1^\circ \Leftrightarrow \boxed{K^\circ = 10^{4(E_2^\circ - E_1^\circ)/0,06} \simeq 2,2 \times 10^{59}}$$

Avec  $K^\circ \gg 1$ , la réaction peut être considérée comme totale. En toute rigueur, pour connaître le sens de réaction, il s'agit de comparer le quotient de réaction initiale  $Q_i$  à  $K^\circ$  ; étant donné la valeur de  $K^\circ$ , on peut considérer  $Q_i < K^\circ$  et une réaction dans le sens direct.

- Par rapport au potentiel standard, on constate une surtension cathodique à vide importante pour la réduction du dioxygène sur électrode de cuivre, le potentiel mixte est de l'ordre de  $\boxed{E_M \simeq 0,5 \text{ V}}$  (schéma de gauche ci-après).
- En présence d'ammoniac, l'oxydant du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  est stabilisé par la formation d'un complexe ce qui va amoindrir le caractère oxydant de

$\text{Cu}^{2+}$ . Il faut donc considérer le couple  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}$  dont on détermine le potentiel standard de la manière suivante :

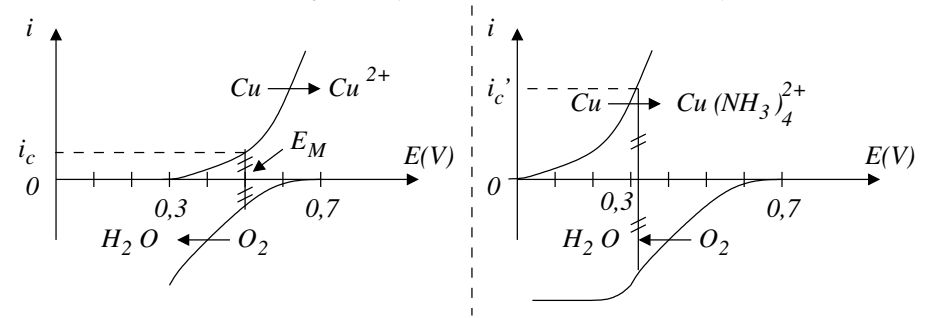


D'après le système d'équations, on en déduit :

$$-2\mathcal{F}E_1^{\prime\circ} = -2\mathcal{F}E_1^\circ + RT \ln(\beta_4) \Leftrightarrow E_1^{\prime\circ} = E_1^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln(\beta_4)$$

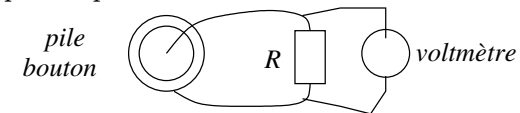
C'est à dire, à  $T = 298 \text{ K}$  :  $E_1^{\prime\circ} = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log(\beta_4) = 0,34 - 0,03 \times 12,7$ .

On en déduit  $\boxed{E_1^{\prime\circ} = -0,04 \text{ V}}$ . La courbe intensité-potentiel de l'oxydation du cuivre est décalée vers la gauche ce qui augmente nécessairement le courant de corrosion  $i'_c > i_c$  (schéma de droite ci-après).



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

- La pile se décharge dans la résistance, un voltmètre de grand impédance aux bornes du dispositif permet de mesurer la tension au cours du temps.



- Rappelons que la capacité de la pile est égale à la charge pouvant être délivrée par la pile. La valeur de 150 mAh est obtenue pour une tension de la pile au moins égale à 1,3 V, c'est à dire 650 heures de fonctionnement dans le cas présent.

$$\text{Calcul précis : } \delta Q = I dt = \frac{U(t)}{R} dt \quad \text{donc} \quad Q = \frac{1}{R} \int_0^{650} U(t) dt$$

L'intégrale représente l'aire sous la courbe que l'on peut assimiler à un rectangle entre 0 et 400 h puis à un trapèze entre 400 et 650 h :

$$Q = \frac{1}{6500} \times \left( 1,55 \times 400 + \left[ \frac{1,55 + 1,3}{2} \right] \times 250 \right) \Rightarrow \boxed{Q = 0,15 \text{ A} \cdot \text{h}}$$

Estimation grossière :

On considère que le courant s'écoule pendant 600 heures sous une tension constante de 1,5 V, ce qui donne :  $Q \simeq \frac{1,5}{6500} \times 600 \simeq 0,14 \text{ A} \cdot \text{h}$ .

3. On peut aussi considérer que l'énergie est le produit de la puissance par le temps en considérant une tension moyenne de l'ordre de 1,5 V :

$$\mathcal{E} = U \times I \times T = U \times Q \simeq 1,5 \times 0,15 \Rightarrow \mathcal{E} \simeq 0,22 \text{ Wh}$$

En divisant par la masse de la pile, on obtient pour l'énergie massique  $\mathcal{E}_m$  :

$$\mathcal{E}_m = \frac{0,22}{2,3 \times 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_m \simeq 1 \times 10^2 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

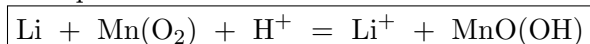
4. Le zinc au degré d'oxydation 0 est oxydé au degré d'oxydation II, l'argent au degré d'oxydation I va être réduit au degré d'oxydation 0.

### EC017. Pile au lithium (\*).

1. Pour une pile, la borne « - » constitue l'anode (les électrons quittent le pôle « - »),  $\boxed{\text{Li} = \text{Li}^+ + \text{e}^-}$ .

Pour une pile, la borne « + » constitue la cathode (les électrons arrivent sur le pôle « + »),  $\boxed{\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{MnO}(\text{OH})}$ .

Et donc pour l'équation de la réaction :



2. **Le lithium réagit violemment avec l'eau**, on ne peut donc pas utiliser une solution aqueuse.

3.  $n_{\text{Li}} = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} = \frac{2,0}{6,9} \Rightarrow \boxed{n_{\text{Li}} \simeq 0,29 \text{ mol}}$

Une entité lithium libère un électron,  $n_e = n_{\text{Li}}$ . En multipliant par la constante de Faraday, on obtient la quantité d'électricité fournie :

$$Q = n_e \mathcal{F} = 0,29 \times 96500 = 27,97 \times 10^3 \text{ C} \quad \text{donc} \quad \boxed{Q \simeq 7,8 \text{ A} \cdot \text{h}}$$

4. En divisant par la masse, on en déduit la capacité massique :

$$C_m = \frac{7,77}{2,0 \times 10^{-3}} \quad \text{donc} \quad \boxed{C_m = 3,9 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

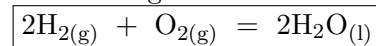
La capacité massique du lithium est nettement supérieure aux autres, ce qui est un atout majeur pour les applications embarquées. Ceci s'explique bien sûr par la faible masse molaire du lithium.

5. Avec un débit de  $i = 0,1 \text{ mA}$ ,  $\Delta t = Q/i$ , c'est à dire environ 9 ans.

### EC018. Pile à combustible (\*).

1. À la cathode, on observe la réduction du dioxygène :  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$   
À l'anode, l'oxydation du dihydrogène :  $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ .

Ce qui donne pour la réaction globale :



2.  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - 0,06pH$  et  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,06pH$ , on en déduit pour la force électromotrice :

$$\Delta E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ \quad \text{donc} \quad \boxed{\Delta E = 1,23 \text{ V}}$$

3. Faute d'information supplémentaire, on assimile la tension de la pile en fonctionnement à sa tension à vide.

La puissance de la pile s'exprime en fonction de la tension à vide et du courant :  $P = \Delta E \times I$ , ce qui pour une durée d'une heure conduit à :

$$P \times T = \Delta E \times I \times T = \Delta E \times Q \Rightarrow Q = \frac{P \times T}{\Delta E}$$

Application numérique :  $Q = \frac{50 \times 10^3 \times 3600}{1,23} \quad \boxed{Q = 1,46 \times 10^8 \text{ C}}$

Connaissant la charge, on en déduit le nombre de moles d'électrons ayant circulé :  $n_e = Q/\mathcal{F}$ ; d'après la demi-équation, il y a deux électrons libérés pour un dihydrogène consommé :

$$n_{\text{H}_2} = \frac{Q}{2\mathcal{F}} \Rightarrow m_{\text{H}_2} = \frac{Q}{2\mathcal{F}} \times M_{\text{H}_2}$$

Application numérique :

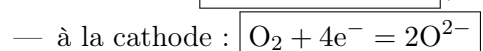
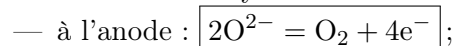
$$m_{\text{H}_2} = \frac{1,46 \times 10^8}{2 \times 96500} \times 2 \times 10^{-3} \Rightarrow \boxed{m_{\text{H}_2} = 1,5 \text{ kg}}$$

4. La masse de dihydrogène obtenue correspond à 756 moles, c'est à dire pour un volume molaire de 24 L/mol à 20°C et pression ambiante, un volume total de l'ordre de 18 m<sup>3</sup>. Il est donc nécessaire de comprimer fortement le dihydrogène en vue d'une utilisation embarquée.

Cet aspect représente une contrainte importante en termes de coût, de dépense énergétique et de sécurité pour les applications embarquées.

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

1. On observe une oxydation à l'anode et la réduction symétrique à la cathode :



2. On utilise la loi de Nernst, qui prend la même forme pour les 2 électrodes, seules les activités étant différentes

$$\begin{aligned} \text{— anode : } E_a &= E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{O}_{2,a})}{(a(\text{O}_a^{2-}))^2} \right) = E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{P(\text{O}_{2,a})}{P^\circ(a(\text{O}^{2-}))^2} \right) \\ \text{— cathode : } E_c &= E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(\text{O}_{2,c})}{(a(\text{O}_c^{2-}))^2} \right) = E^\circ + \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{P(\text{O}_{2,c})}{P^\circ(a(\text{O}^{2-}))^2} \right) \end{aligned}$$

par conséquent, en notant  $P_{\text{O}_2, \text{réf}}$  la pression partielle du dioxygène dans le gaz de référence

$$e = E_c - E_a = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2, c}}{P_{\text{O}_2, \text{réf}}} \right)$$

- L'expression précédente de  $e$  est bien une relation affine en  $\ln(P_{\text{O}_2})$ , dont la représentation graphique est une droite. L'intérêt de la réponse proportionnelle à un logarithme est la possibilité de mesurer  $P_{\text{O}_2}$  dans une **grande plage de valeurs**.
- Sans précision supplémentaire de l'énoncé, on considère que le gaz de référence est l'air atmosphérique ( $x_{\text{O}_2, \text{réf}} = 0,20$ ). Les pressions totales étant identiques sur chaque face de la cellule :

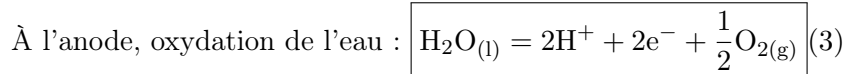
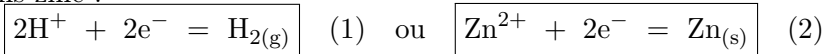
$$e = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2, c}}{P_{\text{O}_2, \text{réf}}} \right) = \frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln \left( \frac{x_{\text{O}_2, \text{mélange}}}{x_{\text{O}_2, \text{réf}}} \right) \Rightarrow \boxed{e = -0,19 \text{ V}}$$

avec  $T = 923 \text{ K}$ ,  $x_{\text{O}_2, \text{réf}} = 0,20$ ,  $x_{\text{O}_2, \text{mélange}} = 12 \times 10^{-6}$

Cette tension est facilement mesurable. Elle est négative car la fraction molaire à mesurer est plus faible que la fraction molaire de référence : les rôles de la cathode et de l'anode sont inversés par rapport au schéma de l'énoncé.

#### EC034. Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée.

- À la cathode, on peut observer la réduction des ions  $\text{H}^+$  et la réduction des ions zinc :

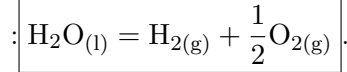


Les potentiels d'électrode valent respectivement avec les conditions  $\text{pH} = 0$  et  $[\text{Zn}^{2+}] = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

→ À la cathode  $E_1 = 0,0 \text{ V}$  et  $E_2 = -0,76 + 0,03 \log(2) = -0,75 \text{ V}$

→ À l'anode :  $E_3 = 1,23 \text{ V}$ .

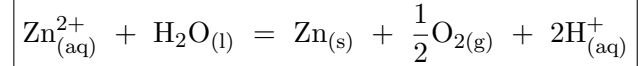
D'un point de vue thermodynamique, la réaction la plus facile à réaliser à la cathode est la réduction des ions  $\text{H}^+$ , ce qui impose pour la réaction d'électrolyse :



La tension minimale à appliquer est 1,23 V.

- Compte tenu des **surtensions cathodiques**, la réaction de réduction des ions  $\text{H}^+$  est plus difficile à réaliser.

Ce qui donne finalement pour la réaction d'électrolyse :



Pour une densité de courant de  $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\boxed{\Delta E_0 \simeq 2,2 - (-0,9) = 3,1 \text{ V}}$ .

- Il faut tenir compte de la résistance de la cellule d'électrolyse :

$$\Delta E = \Delta E_0 + Ri$$

La tension associée à la **chute ohmique** est de l'ordre de  $0,4 \text{ V}$ .

- Sous une tension  $\Delta E$ , avec une intensité  $I$  débitée pendant une durée  $T$ , l'énergie fournie vaut :

$$\mathcal{E} = \Delta E \times I \times T = \Delta E \times Q$$

avec  $Q$  la charge électrique transférée.

La charge électrique est liée au nombre d'électrons qui ont circulé  $Q = n_e \mathcal{F}$ . Pour un ion zinc réduit, 2 électrons sont nécessaires pour un rendement faradique unité et un peu plus pour un rendement de  $0,95$ , ce qui s'écrit :

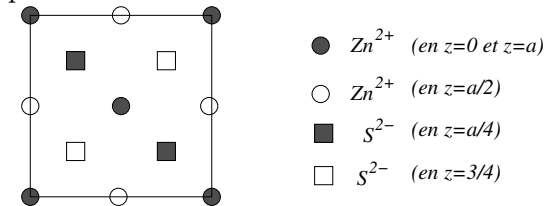
$$n_e = \frac{2n_{\text{Zn}}}{\rho_f} = \frac{2m_{\text{Zn}}}{\rho_f M_{\text{Zn}}}$$

$$\text{On en déduit : } \mathcal{E} = \Delta E \times \frac{2m_{\text{Zn}}}{\rho_f M_{\text{Zn}}} \times \mathcal{F}, \text{ donc } \boxed{\frac{\mathcal{E}}{m_{\text{Zn}}} = \frac{2\Delta E \mathcal{F}}{\rho_f M_{\text{Zn}}}}$$

Application numérique :

$$\frac{\mathcal{E}}{m_{\text{Zn}}} = \frac{2 \times 3,5 \times 96500}{65,4 \times 10^{-3} \times 0,95} \Rightarrow \boxed{\frac{\mathcal{E}}{m_{\text{Zn}}} \approx 11 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

- Dans un souci de simplicité, on représente le contenu de la maille en projection dans le plan  $z = 0$ .



6. Il y a 4 entités ZnS par maille; en appelant  $a$  le paramètre de maille, on en déduit :

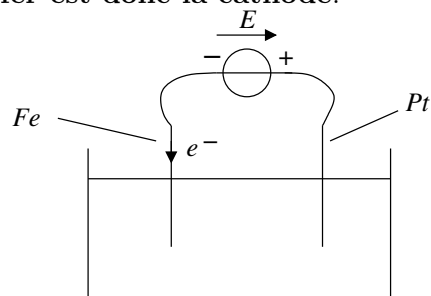
$$\rho_{\text{ZnS}} = d_{\text{ZnS}} \times \rho_{\text{eau}} = \frac{4m_{\text{ZnS}}}{a^3} = \frac{4M_{\text{ZnS}}}{N_a a^3} \Leftrightarrow a = \sqrt[3]{\frac{4 \times (65,4 + 32,1) \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times 4,09 \times 10^3}}$$

Paramètre de maille  $a = 540 \text{ pm}$ .

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

1. Sur le fer, on souhaite effectuer un dépôt de nickel solide *via* la réduction des ions nickel.

L'électrode de fer est donc la cathode.



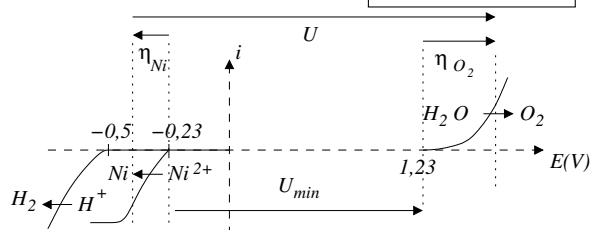
Pour les réactions possibles :

→ À l'anode :  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . Il n'y a pas à considérer l'oxydation possible du fer dont le rôle de cathode est imposé par la présence du générateur.

→ À la cathode :  $\text{Ni}_{(aq)}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}_{(s)}$ ,  $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(g)}$ .

2. En tenant compte de la surtension à vide pour le dégagement de dihydrogène, on peut proposer pour les courbes intensité-potential tracées séparément.

On identifie alors la tension minimale :  $U_{\text{min}} = 1,46 \text{ V}$ .



3. D'un point de vue chimique, il faut déjà imposer une tension  $U = U_{\text{min}} + \eta_{\text{O}_2} - \eta_{\text{Ni}}$ . À ce terme, il faut ajouter, la chute ohmique  $rI$  et le générateur doit donc fournir une tension :

$$E = U_{\text{min}} + \eta_{\text{O}_2} - \eta_{\text{Ni}} + rI = 1,46 + 0,6 - (-0,1) + 0,15 \times 2 \Rightarrow E = 2,46 \text{ V}$$

4. On exprime la charge ayant traversé de deux façons :

— en terme électrique :  $Q = i \times T$ ;

— en terme de matière :  $Q = n_e \times \mathcal{F} = 2n_{\text{Ni}} \times \mathcal{F} = 2 \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \times \mathcal{F}$

$$\text{On en déduit : } m_{\text{Ni}} = \frac{i \times T}{2\mathcal{F}} \times M_{\text{Ni}} = \frac{2,0 \times 3600}{2 \times 96500} \times 62 \Rightarrow m_{\text{Ni}} = 2,3 \text{ g}$$

5. Identifions les différentes parties :

—  $FG$  : oxydation de l'eau en dioxygène;

—  $DC$  : réduction de  $\text{Ni}^{2+}$  en nickel solide;

—  $CB$  : palier de diffusion associé à l'arrivée de  $\text{Ni}^{2+}$  à l'électrode de fer;

—  $BA$  : début de la réaction de réduction de  $\text{H}^+$  en dihydrogène.

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

1. Nombre d'oxydations du soufre dans les entités :

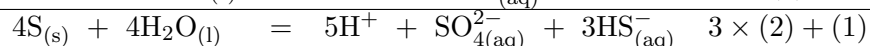
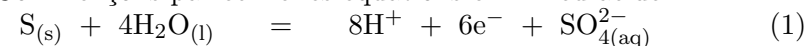
n.o	espèces
+VI	$\text{HSO}_4^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$
0	S
-II	$\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HS}^-$ et $\text{S}^{2-}$

Compte tenu des propriétés acido-basiques, on en déduit la correspondance suivante :

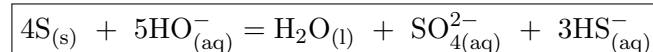
A	B	C	D	E	F
$\text{HSO}_4^-$	S	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$

2. En milieu basique, on observe la **dismutation** du soufre en  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{HS}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{S}^{2-}$  pour des pH supérieurs à 12,9.

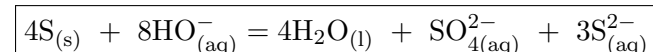
Commençons par écrire les équations en milieu acide :



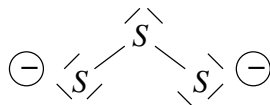
Et en repassant en milieu basique :



Et pour les pH très basiques :



3. La configuration électronique du soufre est :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ . Le soufre possède 6 électrons de valence, il y a donc :  $3 \times 6 + 2 = 20$  électrons, ou tout aussi bien 10 doublets à répartir sur la structure. On peut alors proposer :

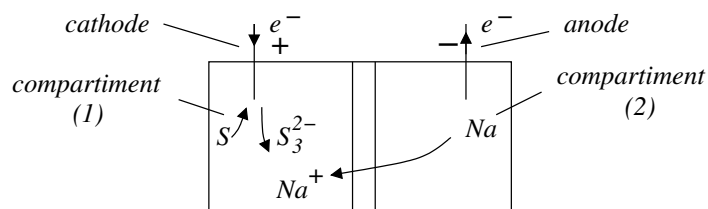
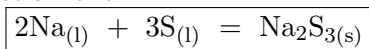


La répartition des électrons autour de l'atome central est de type  $AX_2E_2$ , la géométrie est **coudée**.

4. En fonctionnement de décharge, on observe l'oxydation du sodium en ion sodium et la réduction du soufre en ions  $S_3^{2-}$ , les ions formant alors un solide :

- à l'anode :  $Na_{(l)} = Na^+ + e^-$  ;
- à la cathode :  $3S_{(l)} + 2e^- = S_3^{2-}$ .

Et donc pour la réaction bilan :



5. La capacité représente la charge  $Q$  que peut libérer la pile, en divisant par la constante de Faraday, on détermine  $n_e = Q/\mathcal{F}$  le nombre de moles ayant circulé. En tenant compte des coefficients stœchiométriques, on en déduit les masses :

$$m_{Na} = \frac{Q}{\mathcal{F}} \times M_{Na} \quad \text{et} \quad m_S = \frac{3Q}{2\mathcal{F}} \times M_S$$

Application numérique :

- sodium :  $m_{Na} = \frac{240 \times 3600}{96500} \times 23$   $m_{Na} = 2,1 \times 10^2 \text{ g}$  ;
- soufre :  $m_S = \frac{3 \times 240 \times 3600}{2 \times 96500} \times 32$   $m_S = 4,3 \times 10^2 \text{ g}$ .

Les masses obtenues sont compatibles avec la masse totale de l'accumulateur qui comprend de plus le conditionnement, les électrodes et la membrane.