**PC\* 2021/2022**

**Bellevue**

**TD 10  : Electrochimie – Applications**

***Exercice 1 :***

*De façon schématique, les batteries lithium-soufre sont constituées d'une anode de lithium, d'une cathode de soufre élémentaire (dispersé dans du carbone conducteur) et d'un électrolyte organique permettant le transfert des ions Li+ jusqu'à la cathode où ils précipitent avec les sulfures résultant de la réduction du soufre.*

1. Ecrire l'équation de la réaction de décharge et calculer la tension standard en circuit ouvert de la batterie à 298 K. Commenter sachant que la tension nominale de batteries Li-ion est de l'ordre de 3,6 V.
2. Calculer la capacité spécifique théorique (en Ah.g-1) du matériau de cathode. Comparer avec des matériaux typiques de cathode de batteries Li-ion dont la capacité spécifique théorique est de l'ordre de 300 mAh.g-1.
3. En supposant le lithium et le soufre en proportions stoechiométriques, évaluer la variation relative du volume total des phases solides entre l'état totalement chargé et l'état totalement déchargé. Commenter brièvement ce résultat.

***Exercice 2 :* Une batterie nucléaire à base d’eau**

*Des chercheurs de l’Universite du Missouri ont concentre leurs recherches sur l’isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l’energie electrochimique dans une solution a base d’eau. La batterie, equipee d’une electrode de dioxyde de titane nanostructure et d’un revetement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l’energie en electrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins eloignes, etc.*

*≪ L’eau agit comme un tampon et la surface de plasmons creee dans le dispositif s’est avérée être très utile pour en augmenter l’efficacité ≫*, écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique *Nature*.



**1.** Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel à la surface de l’électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

*Il y a une cinquantaine d’années les piles a combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.*

**2.** Expliquer a partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potentiel a la surface de l’électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

*Il y a une cinquantaine d’années les piles a combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.*

*Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin (pH = 14), on produit de l’eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %.*

*On suppose que P(O2) = P(H2) = 1 bar et que la pile est utilisée à une température de 25°C.*

**3.** Déterminer, les réactions a l’anode et a la cathode ainsi que l’équation globale de fonctionnement de la pile.

**4.** Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d’anode et de cathode aux électrodes **a** et **b** du document 2.

**5.** Calculer les potentiels a pH=14 de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalite plus faible ?

**6.** Donner l’allure des courbes intensité-potentiel décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

**7.** Quelle est la valeur de la tension a vide ? Commentez.

**8.** Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d’environ 20 μA et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile a combustible dans les mêmes conditions ?

Données : **Données à 298 K :**

Constante des gaz parfaits : R = 8,3 J.K-1.mol-1.

Constante de Faraday : F = 96500 C.mol-1.

Volume molaire des gaz : Vm = 25 L.mol-1.

Numero atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

Equilibre CO2 (g) = CO2 (aq) : K = 0,024.

P° = 1,00 bar = 1,00.105 Pa.

Constantes d’acidite : pKa1 (CO2, H2O/ HCO3-) = 6,4 ; pKa2 (HCO3-/CO32-) = 10,4.

Produits ioniques de l’eau : Ke = 10-14.

Potentiels standard a pH = 0 :

E°(O2(g)/H2O(l)) = 1,23 V ; E°(H+(aq) /H2(g)) = 0,00 V.

Surtensions sur électrode de platine pour les couples de l’eau (en valeur absolue) :

O2 (g) / H2O (l) : 0,5 V ; H+ (aq) / H2 (g) : 0,1 V.

Exercice 3 : **Contrôle de qualité des huiles.**

Les constituants principaux des graisses animales et végétales sont des triglycérides, c’est-à-dire des molécules dans lesquelles les trois groupes hydroxyles du glycérol (ou propan-1,2,3-triol) sont estérifiés par des acides gras.

****

Figure **2** – Structure, température de fusion, nom et source naturelle d’un certain nombre d’acides gras

trouvés dans des huiles et graisses naturelles.

L’indice d’iode est une grandeur qui permet de déterminer expérimentalement le nombre de fonctions alcènes présentes sur un acide gras. L’indice d’iode se définit comme la masse d’iode I2 capable de se fixer sur 100 g d’huile. Ainsi une huile à faible indice d’iode présente peu de fonctions alcènes et est appréciée pour ses qualités physiques dans l’industrie agroalimentaire (huile de palme). À l’inverse, une huile à fort indice d’iode présente de nombreuses fonctions alcènes et peut donc être facilement modifiée chimiquement, 205 avec des applications en chimie fine (huile de colza) ou artistiques (huile de lin).

L’indice d’iode est déterminé par la méthode de Wijs, dont la première étape est la réaction dans une fiole A

entre les fonctions alcènes d’un échantillon de *m*huile = 254 mg d’huile de palme et un excès (*V*ICl = 25*,*0 mL) d’une solution de monochlorure d’iode (réactif de Wijs).

L’excès restant de monochlorure d’iode est complètement converti en ions triiodures I3 – par action d’un léger excès d’iodure de potassium KI. Enfin, lors de la dernière étape de la méthode de Wijs, les ions triiodures I3 – sont dosés par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration connue (*c*thio = 0*,*10 mol L−1), donnant alors des ions iodures I– et tétrathionates S4O6 2– en solution. Un peu d’empois d’amidon est ajouté en fin de titrage pour permettre de mieux visualiser les changements de couleur. Le volume de fin de titrage est *VA* = 12*,*3 mL.

**1.** Écrire l’équation-bilan de cette étape de dosage. Identifier le type de dosage dont il est question.

En pratique, l’expérimentateur fait en parallèle de ce dosage l’exacte même expérience sans huile dans une fiole B, ce qui lui permet de s’affranchir du titre du réactif de Wijs (qui est changeant, puisque ICl peut réagir avec l’eau atmosphérique lors du stockage). Ce faisant, le volume de fin de titrage pour l’exacte même expérience sans huile est *VB* = 24*,*4 mL.

**2.** Exprimer littéralement la quantité de monochlorure d’iode ayant réagi avec l’échantillon d’huile de palme. Cette quantité étant égale à celle de diiode I2 qui aurait réagi avec l’échantillon si l’on avait utilisé I2 au lieu de ICl, on l’appellera *n*I2 .

**3.** En déduire numériquement l’indice d’iode de cette huile de palme.

Les méthodes électrochimiques présentent divers avantages par rapport aux méthodes purement chimiques,

par exemple en termes de coût et d’automatisation.. Afin d’étudier différentes méthodes de suivi du dosage, il est utile de tracer les courbes courant–potentiel à différents stades du dosage. Pour ce qui suit, on précise que les ions thiosulfate et tétrathionate ne participent à aucune réaction électrochimique sur le domaine d’inertie de l’eau. On considérera par ailleurs qu’il n’y a pas de surtension pour les autres couples redox en jeu.

**4.** Identifier le faisceau de courbes courant–potentiel qu’on obtiendrait lors du dosage par le thiosulfate de sodium parmi les quatre propositions de la figure **4** (tracés①,② ,③ou ④). Pour ce faisceau, faire correspondre chacune de ses courbes constitutives (a, b, c et d) à un des quatre stades suivants du

dosage, où V est le volume de titrant versé et *V*ft le volume de fin de titrage :

V = 0 $V=\frac{V\_{ft}}{2}$ $V=V\_{ft}$ $V>V\_{ft}$





Figure **4** – Faisceaux de courbes courant–potentiel à identifier et attribuer pour la question **14**.

Exercice 4 :