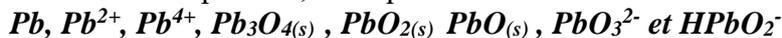


TD 12 : Thermodynamique des transformations modélisées par une réaction redox

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Q1. Lors de l'étude de la corrosion du plomb , les espèces suivantes doivent être considérées :



a-Pour chacune de ces espèces déterminer le degré d'oxydation du plomb.

b-L'oxyde de plomb $Pb_3O_{4(s)}$ est qualifié d'oxyde double ; proposer une interprétation.

c-Déterminer les demi-réactions électroniques pour les couples $HPbO_2^- / Pb_{(s)}$ et $Pb_3O_{4(s)} / PbO_{(s)}$ et exprimer pour chacun d'eux le potentiel redox selon la relation de Nernst .

d- Déterminer l'équation bilan de la réaction d'oxydation du plomb en $HPbO_2^-$ par le dioxygène dissous $O_{2(aq)}$; cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu basique ($pH > 10$)

e- En milieu acide , l'oxyde de plomb $Pb_3O_{4(s)}$ se dismute en Pb^{2+} et $PbO_{2(s)}$; déterminer l'équation bilan de cette réaction

Q2. Etude de la synthèse et de la formation de nanostructures d'argent

Données

Numéros atomiques H : 1 B : 5 O : 8

$$\text{À } 298 \text{ K, on prendra } \frac{RT}{F} \ln x = \log x$$

On donne les potentiels standard suivants

$$E_1^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V} \quad E_2^\circ (\text{B(OH)}_3 / \text{BH}_4^-) = - 0,48 \text{ V}$$

$$E_3^\circ (\text{H}_2\text{BO}_3^- / \text{BH}_4^-) = - 1,24 \text{ V}$$

Constante globale β_2 de formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: $\beta_2 = 10^{7,2}$.

On donne le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Les nanoparticules métalliques sont actuellement très étudiées car elles sont employées pour leurs remarquables propriétés optiques, électriques, catalytiques ou encore biologiques. Les nanoparticules d'argent sont produites à l'échelle industrielle pour diverses applications : plastiques vernis, peintures, propriétés antimicrobiennes....

Nous allons d'abord nous intéresser à la première étape de réduction lors de la synthèse de nanostructures d'argent.

a- Les espèces B(OH)_3 et H_2BO_3^- constituent un couple acido-basique ; justifier . Proposer une structure de Lewis pour les deux espèces

b- Une première possibilité consiste à réduire AgNO_3 par le borohydrure de sodium NaBH_4 (Na^+ , BH_4^-) en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).

Écrire l'équation de la réaction de réduction de Ag^+ par BH_4^- . Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

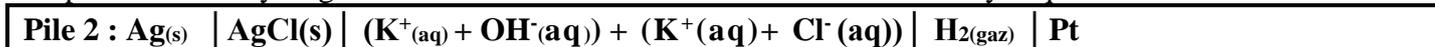
c- Exprimer le potentiel standard E_4° du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$ en fonction du E_1° .

d- Une autre possibilité consiste à réduire le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ par NaBH_4 , mais en milieu basique (pour un pH compris entre 9 et 11). Ecrire l'équation de cette réaction de réduction .Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

Q3. On cherche à déterminer la valeur du pK_e , de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :



La pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$



La pression en dihydrogène est de 1 bar, les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

$AgCl(s) \quad pK_s = 9,8 \quad E^\circ(Ag^+ / Ag) = 0,80 \text{ V} \quad E^\circ(H^+ / H_2) = 0,0 \text{ V}$

- a- Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 1 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.
- b- Indiquer le pôle positif de la pile 1 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_1 de la pile 1 en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.
- c- Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 2 ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C, de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .
- d- Indiquer le pôle positif de la pile 2 et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_2 de la pile 2 en fonction de C, de constantes thermodynamiques connues et de pK_e .
- e- Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent. La mesure de la force électromotrice de la pile double donne $E = 0,472 \text{ V}$ à 25°C ; en déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C .

Q4. 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 (figure 2).

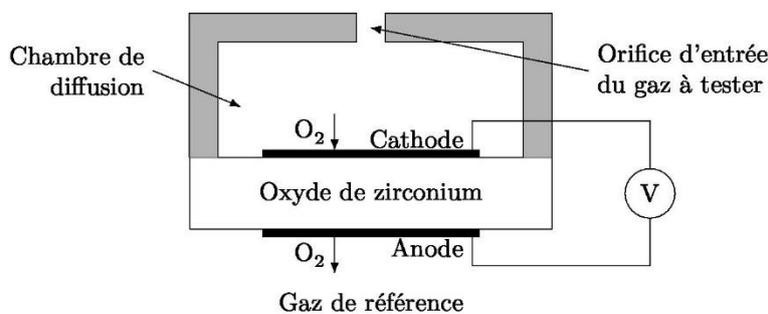


Figure 2

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

- a. Écrire les demi-équations électroniques à l'anode et à la cathode.
- b. 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.
- c. 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 ?
- d. On considère que la cellule est chauffée à 650°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.

Q5. Réactions de transfert d'électrons : l'exemple des piles à combustible

On considère ici une cellule galvanique de force électromotrice (tension à vide) e . La température est notée T . On envisage une transformation élémentaire, supposée réversible, lors du fonctionnement de la pile.

a. Exprimer le travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur en fonction de la force électromotrice e , du nombre $n d\xi$ d'électrons transférés pour l'avancement élémentaire $d\xi$ associé à la réaction modélisant le fonctionnement de la pile.

b. En utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique, exprimer la variation élémentaire dG de l'enthalpie libre en fonction, entre autre, du travail électrique élémentaire δW_e transféré par la pile au milieu extérieur. Montrer alors que $\Delta_r G = -nFe$, où $\Delta_r G$ est l'enthalpie libre de la réaction.

c. Exprimer l'entropie et l'enthalpie de la réaction (respectivement $\Delta_r S$ et $\Delta_r H$) en fonction de n , e , T et $\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_{p,\xi}$.

On s'intéresse dans ce qui suit aux piles à combustible. La pile à combustible est une cellule galvanique alimentée en continu en réducteur et en oxydant. Un exemple de pile à combustible est la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air. Comme dans une pile électrochimique ou dans une batterie, la pile à combustible est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte (membrane polymère).

d. Quel(s) est (sont) l'(les) avantage(s) d'une pile à combustible par rapport à une batterie ?

e. On considère les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air : $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du système quand la pile débite.

Le schéma (ci-dessous) de la pile est donné dans le document-réponse. Compléter le schéma de la pile sur le document-réponse en indiquant notamment la polarité des électrodes, les équations des réactions aux électrodes et le sens de circulation des porteurs de charge dont on précisera la nature. Seuls les ions H^+ seront considérés dans l'électrolyte.

f. Le rendement énergétique η d'une pile est défini comme le rapport entre l'énergie électrique fournie et l'énergie thermique transférée par le système pendant la réaction. Pour un fonctionnement réversible, supposé isotherme et isobare, exprimer ce rendement en fonction des grandeurs thermodynamiques $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ caractéristiques de la réaction de fonctionnement de la pile.

Dans tout ce qui suit, le dihydrogène et le dioxygène alimentant la pile à combustible sont supposés purs, leur pression étant égale à $P^\circ = 1$ bar.

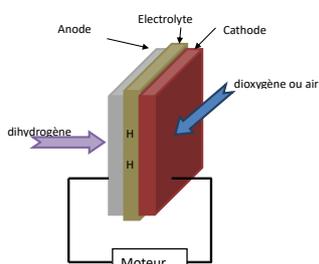
g. Déterminer la valeur du rendement de la pile en fonctionnement à 298 K. Commenter sa valeur.

h. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

i. Donner l'expression de l'évolution de la force électromotrice e en fonction de la température T . On supposera que les enthalpies et entropies molaires standards ne varient pas avec la température, dans la gamme de températures considérées.

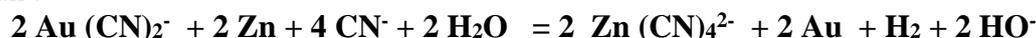
j. La tension fournie par la pile est de 0,7 V à 298 K. Comment expliquer la différence entre cette valeur et la valeur calculée ?

k. Dans ces conditions, pour une intensité de 200 A, les piles sont groupées en série de 32, afin d'obtenir une puissance suffisante pour faire fonctionner un moteur électrique. Quelle masse de dihydrogène sera consommée par ces 32 piles après 100 h de fonctionnement ?

Schéma de la pile à dihydrogène/dioxygène ou à dihydrogène/air

II-Exercices

Exercice 1 . L'or est présent dans certaines roches où il est intimement dispersé parmi d'autres métaux à des teneurs très variables. L'or est d'abord extrait de la roche broyée à l'aide d'une solution aqueuse de cyanure de sodium oxygénée par un courant d'air. Il est finalement régénéré au cours de la transformation décrite par l'équation bilan :

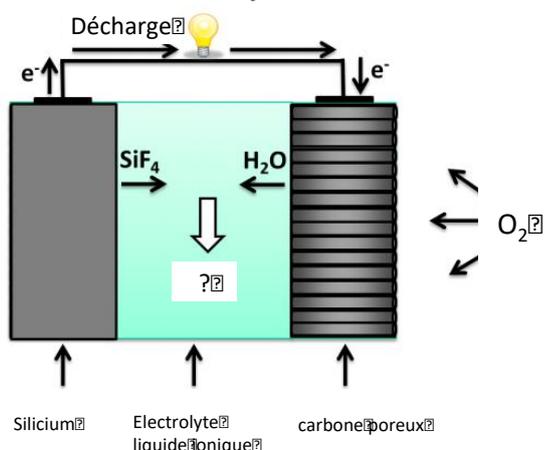


Quelle est la nature de la transformation subie par les espèces à base d'or et de zinc ?

Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction en fonction entre autres des constantes globales β_{Au} et β_{Zn} de formation respectives des ions complexes $\text{Au} (\text{CN})_2^-$, $\text{Zn} (\text{CN})_4^{2-}$ et de grandeurs thermodynamiques que vous jugerez utiles .

Exercice 2 :

La batterie air-silicium fonctionne selon le schéma suivant:

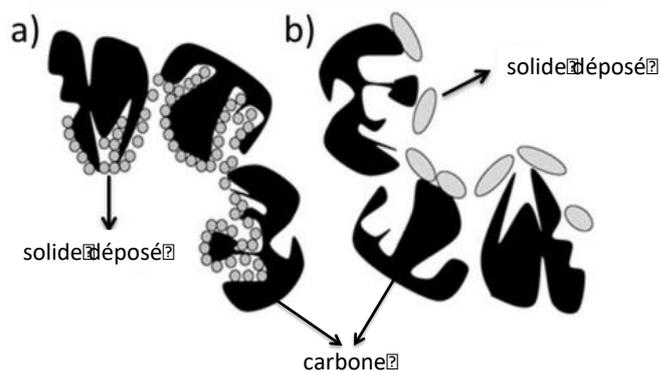


L'électrolyte, un liquide ionique, est constitué d'un cation non précisé et de 2 anions: $(\text{HF})_2\text{F}^-$ et $(\text{HF})_3\text{F}^-$, qui seront les seuls anions à considérer dans l'écriture de réactions.

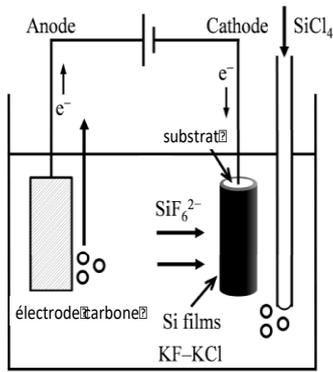
- 1- Ecrire les demi-équations à chaque électrode en prenant bien garde au fait que le milieu n'est pas aqueux.
- 2- Ecrire l'équation de précipitation du solide formé dans l'électrolyte. En déduire l'équation globale de la pile.

La durée de vie de la pile est limitée par le fait que ce solide se dépose sur la surface de l'électrode de carbone poreux. Le schéma suivant représente ce dépôt dans des conditions de a) faible courant de décharge et b) de fort courant de décharge.

3. Commenter les différences observées, à votre avis quel est le cas le plus favorable pour la durée de vie de la pile ? Justifier

**Electrodéposition de silicium en sels fondus**

L'électrodéposition est une méthode envisageable pour produire du silicium polycristallin pour les cellules solaires. Elle peut se faire en sels fondus KF-KCl à haute température (923K) selon le schéma suivant. On alimente le système en dissolvant SiCl_4 pour former SiF_6^{2-} qui se réduit à la cathode.



1. Quel est le gaz dégagé à l'anode ? Justifier.

On effectue une électrodéposition avec une densité de courant cathodique j_c de 100 mA/cm^2 .

2. Exprimer la vitesse de croissance de l'épaisseur de silicium déposé en fonction de la densité de courant et de la masse volumique du silicium, en supposant le substrat plan et la couche de silicium non poreuse. Faire l'application numérique en considérant que le silicium est de structure diamant.

Exercice 3 : batterie ion Li

Les batteries lithium-ion sont actuellement les plus utilisées pour alimenter en électricité les appareils nomades, notamment grâce à leur importante énergie massique.

II.C.1) L'élément lithium

L'isotope le plus abondant du lithium est le ${}^7\text{Li}$

Q 31. Donner la configuration électronique de l'élément lithium dans l'état fondamental. À quelle famille appartient-il ?

Q 32. Justifier le caractère réducteur du lithium. Quel ion le lithium peut-il former le plus facilement ?

II.C.2) Obtention du lithium

Le lithium peut être extrait à partir de différentes espèces minérales. L'une d'elles, le spodumène, est broyée dans un broyeur à boulets dans lequel est ajouté de l'acide sulfurique en excès. Cette lixiviation avec de l'eau permet de libérer le lithium en solution. Les impuretés sont précipitées par neutralisation à la chaux, puis le lithium est précipité par du carbonate de sodium Na_2CO_3 à l'état de carbonate de lithium. Le sodium appartient à la même famille que le lithium.

Le carbonate de lithium Li_2CO_3 est un composé peu soluble dans l'eau. Sa solubilité est égale à $13,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C et vaut $7,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100°C .

Le composé purifié est alors transformé en chlorure par réaction avec l'acide chlorhydrique, puis le lithium métal est obtenu par électrolyse.

Q 33. Écrire l'équation de la réaction (R) de dissolution du carbonate de lithium.

Q 34. Calculer la valeur de l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction (R). Commenter son signe.

II.C.3) Accumulateur lithium-ion

Un accumulateur lithium-ion fonctionne par l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative et une électrode positive (figure 7).

Au pôle \ominus de l'accumulateur, les atomes de lithium sont insérés dans une structure carbonée de type graphite, que l'on peut noter $\text{C}_6(\text{s})$. En effet, lors de la charge, les ions lithium sont réduits et les atomes de lithium s'insèrent dans la structure de type graphite. La formule chimique du composé d'insertion obtenu est LiC_6 .

À l'inverse, lors de la décharge, les atomes de lithium sont oxydés et les ions lithium se « désinsèrent » ; chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

Q 35. Écrire la demi-équation électronique de réduction des ions Li^+ , la réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphite, puis en déduire la demi-équation électronique bilan modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la charge.

Q 36. Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de carbone solide. En déduire la charge électrique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge en A·h, par kilogramme de graphite.

Le pôle \oplus est constitué d'une source de lithium métallique, comme le dioxyde de cobalt et de lithium, de formule brute LiCoO_2 .

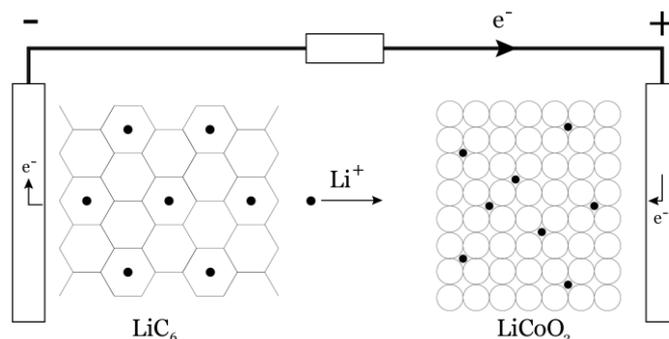


Figure 7 Schéma de fonctionnement de la pile lithium-ion lors de la décharge

Q 37. Les espèces LiCoO_2 et CoO_2 forment un couple rédox. Identifier l'oxydant et le réducteur dans ce couple sachant que le nombre d'oxydation dans l'espèce LiCoO_2 est égal à la charge de l'ion monoatomique stable qu'il forme. En déduire la demi-équation électronique qui se produit lors de la charge au niveau de l'électrode contenant du cobalt.

Q 38. Écrire l'équation bilan du fonctionnement de l'accumulateur lors de la décharge et lors de la charge.

Plusieurs batteries sont associées en série pour obtenir la tension souhaitée. Par analogie avec d'autres satellites sur des orbites d'altitudes similaires, on peut prévoir que le générateur solaire du satellite se trouvera dans l'ombre de la Terre à chaque révolution pendant une durée d'environ 35 min et éclairé durant 65 min.

Q 39. Déterminer la masse minimale de graphite nécessaire pour faire fonctionner une des batteries de sorte qu'elle débite un courant de 10 A lorsque le satellite est dans l'ombre.

$$\text{Charge élémentaire } e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$\text{Masse de l'électron } m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\text{Masse du proton } m_p = 1,673 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\text{Constante d'Avogadro } \mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Constante de Faraday } \mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire atomique du lithium } M_{\text{Li}} = 6,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse molaire atomique du carbone } M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$