

PC* 2024 /2025

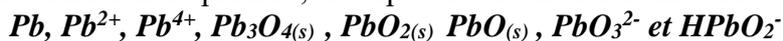
Bellevue

TD 9 :

Piles électrochimiques et potentiel redox : révisions
Etude thermodynamique des réactions d'oxydo-reduction

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 $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ est qualifié d'oxyde double ; proposer une interprétation.

c-Déterminer les demi-réactions électroniques pour les couples $\text{HPbO}_2^- / \text{Pb}_{(\text{s})}$ et $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s}) / \text{PbO}_{(\text{s})}$ 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 $\text{O}_{2(\text{aq})}$; cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu basique ($\text{pH} > 10$)

e- En milieu acide , l'oxyde de plomb $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{s})$ se dismute en Pb^{2+} et $\text{PbO}_{2(\text{s})}$; 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

$$\frac{RT}{F} \text{Ln}x = \log x$$

À 298 K, on prendra

On donne les potentiels standard suivants

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

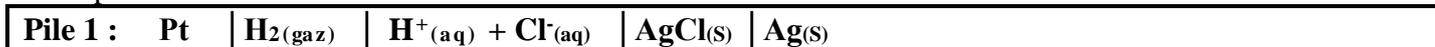
b- Une première possibilité consiste à réduire AgNO_3 par le borohydrure de sodium NaBH_4 (Na^+ , BH_4^-) en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).

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.

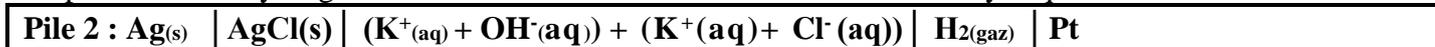
c- Exprimer le potentiel standard E_4° du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$ en fonction du E_1° .

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).

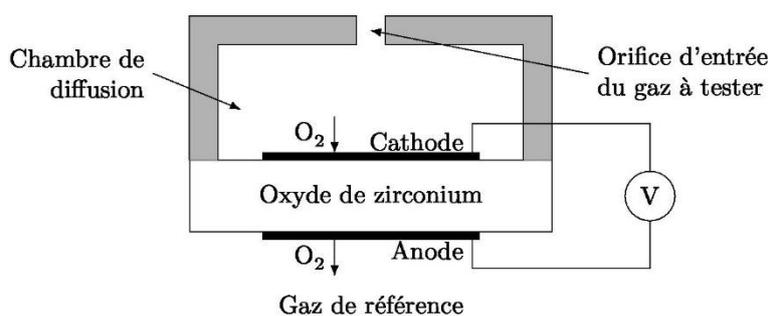


Figure 2

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.

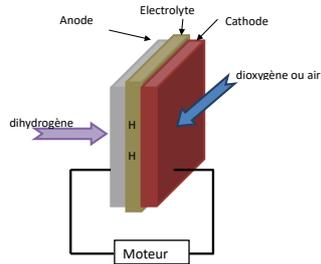
h. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

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

**Q6 :**

Les batteries utilisées couramment dans les véhicules électriques, mais également dans d'autres applications comme les téléphones portables, sont de type lithium-ion. Elles présentent l'avantage d'avoir une très grande énergie massique, comprise entre 90 et $180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$. De plus, ces batteries, même déchargées, délivrent toujours la même puissance, ce qui permet une utilisation dans les mêmes conditions, quel que soit le niveau de charge. Le principe général d'une batterie lithium-ion est basé sur l'échange réversible des ions lithium entre une électrode positive en oxyde métallique (MO_2) et une électrode négative en graphite qui va stocker les atomes de lithium pendant la charge (Figure 8).

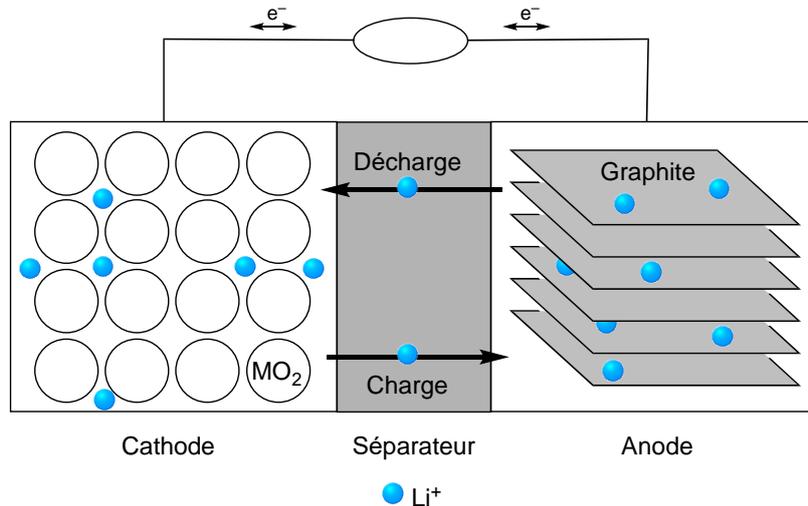


Figure 8. Représentation schématique d'une batterie Li-ion.

Q16- À l'état totalement chargé, la structure du composé est LiC_6 . Écrire la demi-équation électronique à cette électrode lors de la charge et de la décharge en précisant son signe.

Q17- La seconde électrode peut être en oxyde de cobalt (CoO_2) qui, après insertion des ions lithium, forme l'oxyde lithié LiCoO_2 . Montrer que c'est l'élément cobalt qui change de nombre d'oxydation. Donner la demi-équation électronique associée au couple considéré lors de la charge et de la décharge à l'électrode en précisant son signe.

Q18- Donner l'équation bilan lors du fonctionnement de la batterie en charge et en décharge.

Q19- Déterminer l'expression de la capacité de la batterie (en $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$) en fonction du nombre d'électrons échangés, de la constante de Faraday et de la masse molaire du matériau d'insertion (le graphite).

Pour le véhicule considéré, équipé d'une batterie lithium-ion dont les caractéristiques sont fournies dans le Document 2, la jauge d'autonomie de la batterie indique 20 %. Son conducteur souhaite la recharger et pour cela, il

utilise une borne de recharge qui fournit une puissance constante de 7,40 kW en délivrant un courant électrique d'intensité constante de 32,0 A.

Q20- Calculer l'énergie massique maximale de la batterie considérée (Document 2). Commenter.

Q21- Calculer l'énergie emmagasinée par la batterie lors de sa charge pour passer d'un *SOC* de 20 % à 80 % et définir le rendement de la charge, puis le calculer. Commenter cette valeur.

Document 2. Caractéristiques de la batterie Li-ion du véhicule électrique.

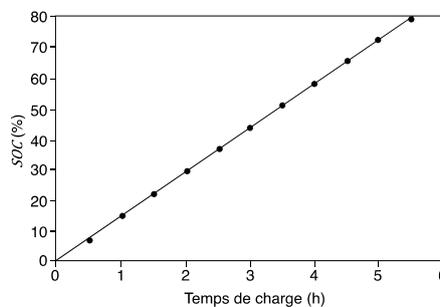
La technologie lithium-ion est communément utilisée dans les batteries des voitures électriques. Les principales caractéristiques d'une batterie Li-ion présente dans le véhicule électrique considéré dans cette étude sont les suivantes :

Énergie utilisable (kWh)	41
Tension totale (V)	400
Nombre de cellules	192
Masse de la batterie (kg)	305

Une des caractéristiques essentielles d'une batterie est son état de charge *SOC* (State Of Charge) et sa variation en fonction du temps. Il varie de 0 % (batterie déchargée) à 100 % (batterie entièrement chargée). Le *SOC* est directement lié à l'énergie emmagasinée par la batterie. L'énergie maximale qui peut être emmagasinée représente son énergie utilisable.

$$SOC = \frac{\text{énergie emmagasinée par la batterie}}{\text{énergie maximale que peut emmagasiner la batterie}} \times 100$$

Pour la batterie considérée, la variation du *SOC* en fonction du temps de charge de la batterie est donnée dans la figure suivante :



Récemment, Wang et coll., en utilisant une anode composée de feuillets de graphène et de SnO_2 sont parvenus à réaliser une batterie dont la capacité spécifique est de $635 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ après 100 cycles charge/décharge, la capacité spécifique étant à l'origine de $784 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.¹ La diminution de la capacité spécifique est liée à la grande surface spécifique du graphène et est due à la perte irréversible d'ions lithium, du fait de la décomposition de l'électrolyte, qui précipite et passive la surface de l'anode accessible pour la lithiation.

Q22- Estimer la perte de surface spécifique pour la batterie étudiée par Wang et coll.

II-Exercices**Exercice 1 :**

Depuis quelques années, les piles air/aluminium sont des sources d'énergie à l'étude pour la propulsion des véhicules électriques. Cette technologie repose sur l'association en série de plusieurs dizaines de cellules.

Chaque cellule peut être décrite de façon simplifiée :

- Le pôle - correspond à l'anode, en aluminium métallique $\text{Al}_{(s)}$
- le pôle + correspond à la cathode où se produit la réduction du dioxygène $\text{O}_{2(g)}$

Un électrolyte basique assure la jonction entre les deux compartiments. La température de fonctionnement est de 60°C .

Les couples redox à considérer sont $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} / \text{Al}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ en milieu basique.

Le compartiment anodique contient initialement 25 g d'aluminium.

- 1) Exprimer puis évaluer la capacité de cette pile en A h.
- 2) En pratique, une cellule délivre en moyenne une quantité de charge $q = 2,1 \cdot 10^5 \text{ C}$ ainsi qu'une intensité $i = 6,5 \text{ A}$. En déduire la durée de fonctionnement du dispositif et le pourcentage d'aluminium non consommé.

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ g mol}^{-1}$$

Exercice 2 : Pile à combustible

Le dihydrogène peut être utilisé en tant que combustible dans une pile à hydrogène selon une réaction d'oxydo-réduction. Les deux réactifs sont le dihydrogène et le dioxygène présent dans l'air. Les couples d'oxydo-réduction mis en jeu sont ceux de l'eau : $\text{O}_{2(g)} / \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}^+_{(aq)} / \text{H}_{2(g)}$. Pour mettre en oeuvre cette réaction, on dispose de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. La réaction est favorisée par la présence d'un catalyseur dont on ne mentionnera plus la présence par la suite. La pile débite dans une charge résistive modélisée par une résistance R .

1. Écrire les demi-équations électroniques relatives au fonctionnement de la pile.
2. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lorsque la pile débite.
3. Recopier et compléter le schéma de la pile à hydrogène présenté en **figure 3** en repérant les espèces en présence à l'anode et à la cathode. Indiquer le sens conventionnel du courant électrique I et le sens de circulation des porteurs de charges. Indiquer les polarités des électrodes.

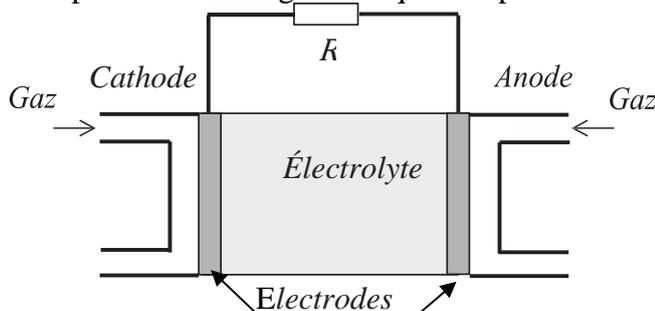


Figure 3 – Pile à combustible débitant sur une résistance R

4. Quelle est l'utilité de l'électrolyte ?

On estime à 500 moles la quantité de matière de dihydrogène nécessaire pour faire rouler une voiture sur une distance de 100 kilomètres.

5. Quelle est la quantité de matière de porteurs de charge n_e nécessaire pour parcourir 100 kilomètres ?
6. Quelle est la charge électrique Q libérée par ces porteurs de charge ? On donne le nombre de Faraday $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$.
7. En réalité, la pile à hydrogène est constituée de 256 cellules câblées en série, délivrant une tension de 0,7 V chacune. Elle développe par ailleurs une puissance totale de 20 kW. Déterminer le temps nécessaire pour parcourir la distance désirée de 100 kilomètres. Votre démarche sera clairement exposée.
8. Calculer la vitesse en km/h du véhicule équipé d'une telle pile à hydrogène.

Exercice 3 :

On souhaite déterminer expérimentalement les valeurs des grandeurs énergétiques relatives à la réaction de fonctionnement d'une pile bouton « oxyde d'argent - oxyde de zinc ».

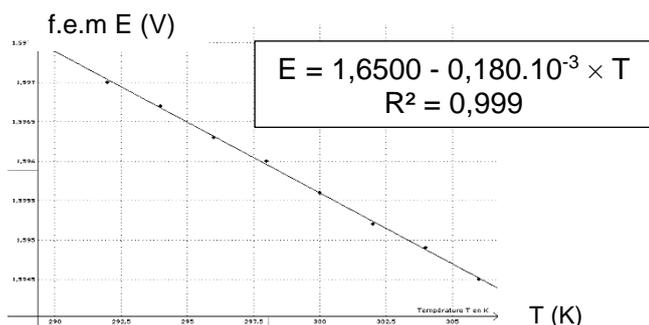
L'équation de la réaction de fonctionnement de cette pile est : $\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{O(s)} = \text{ZnO(s)} + 2 \text{Ag(s)}$

Toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation chimique sont dans leur état standard.

Pour étudier la variation de la f.e.m E aux bornes de la pile en fonction de la température, on place la pile bouton, reliée à un voltmètre, dans un bécher rempli de paraffine dans laquelle est placé un thermomètre. La paraffine est chauffée jusqu'à 40°C, puis on laisse refroidir lentement le système. A partir de 33°C (306 K) on mesure la f.e.m E de la pile à différentes températures jusqu'à une température de 17°C (290 K).

Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et illustrées par le graphique ci-après :

T (K)	306	304	302	300	298	296	294	292	290
E (V)	1,5945	1,5949	1,5952	1,5956	1,5960	1,5963	1,5967	1,5970	1,5974

**Données thermodynamiques à 298 K**

	$\Delta_r H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ag(s)	0	42,7
Ag₂O(s)	-30,6	121,7
Zn(s)	0	41,6
ZnO(s)	-348,1	43,9

1) Ecrire les demi-équations électroniques en milieu basique relatives à chaque couple d'oxydo-réduction, permettant de retrouver l'équation chimique de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.

2) Rappeler la relation entre la f.e.m E et l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

3) Déterminer les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$.

4) Comparer aux valeurs des grandeurs standard $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ déduites des données fournies. Un calcul d'écart relatif est attendu

Exercice 4 :*Document 3 - 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 V à 350 °C. Elle diminue de 0,90 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

Tableau 2 – Caractéristiques du prototype d'accumulateur soufre-sodium

D'après les Ressources documentaires des Techniques de l'Ingénieur

Référence D3355 – Jack Robert, Jean Alzieu (10 août 2005)

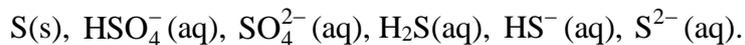
1. Pour le diagramme E-pH relatif à l'élément soufre fourni en **figure 14**, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F). Justifier que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S .
2. Écrire les équations des transformations chimiques possibles 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. Montrer que la force électromotrice ou *fem* de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou *fem*^o. En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ du trisulfure de sodium Na_2S_3 à 350 °C en détaillant la démarche suivie.
6. Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le **tableau 2** (**document 3**, page 4). Commenter.

Masses molaires : $M_{\text{Na}} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{S}} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z(\text{S}) = 16$

Potentiel standard E° à 298 K et pH = 0

Couple	$\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})/\text{Ca}(\text{s})$	$\text{Ba}^{2+}(\text{aq})/\text{Ba}(\text{s})$
$E^\circ(\text{enV})$	1,36	1,23	0,00	- 2,71	- 2,87	- 2,91

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.

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

