

## 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  $\mathbf{Pb_3O_{4(s)}}$  est qualifié d'oxyde double ; proposer une interprétation.

c-Déterminer les demi-réactions électroniques pour les couples  $\mathbf{HPbO_2^{-} / Pb_{(s)}}$  et  $\mathbf{Pb_3O_{4(s)} / PbO_{(s)}}$  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  $\mathbf{HPbO_2^{-}}$  par le dioxygène dissous  $\mathbf{O_{2(aq)}}$  ; cette réaction ne peut avoir lieu qu'en milieu basique (  $\mathbf{pH > 10}$  )

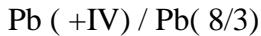
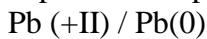
e- En milieu acide , l'oxyde de plomb  $\mathbf{Pb_3O_{4(s)}}$  se dismute en  $\mathbf{Pb^{2+}}$  et  $\mathbf{PbO_{2(s)}}$  ; déterminer l'équation bilan de cette réaction .

### **Extrait Mines -Ponts , PSI , 2012**

a En affectant à l'élément oxygène un degré d'oxydation -II , à l'élément hydrogène un degré d'oxydation + I et en appliquant la règle  $\Sigma do = \text{charge algébrique de l'espèce}$  , on obtient

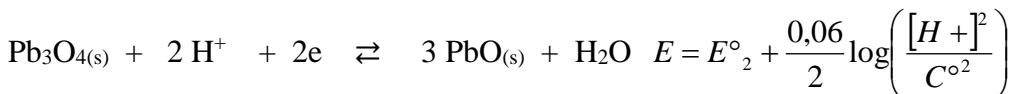
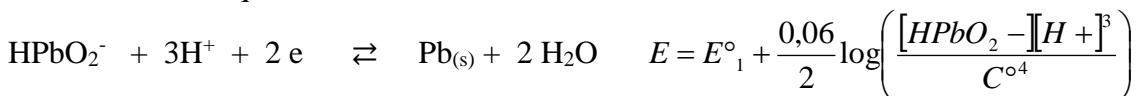
espèce	$\mathbf{Pb_{(s)}}$	$\mathbf{Pb^{2+}}$	$\mathbf{Pb^{4+}}$	$\mathbf{PbO_{(s)}}$	$\mathbf{PbO_{2(s)}}$	$\mathbf{Pb_3O_{4(s)}}$	$\mathbf{HPbO_2^{-}}$	$\mathbf{PbO_3^{2-}}$
$do(Pb)$	0	+II	+ IV	+II	+ IV	8 / 3	+II	+IV

Les deux espèces définissant un couple redox doivent correspondre à des degrés d'oxydation différents pour le plomb . On peut donc envisager les couples successifs :

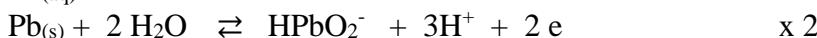
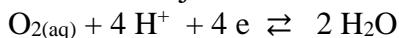


b-La valeur fractionnaire obtenue pour le degré d'oxydation moyen du plomb dans  $\mathbf{Pb_3O_4}$  indique que le plomb est présent sous deux degrés d'oxydation ( 1 Pb au degré +IV et 2 Pb au degré +II) dans cette espèce ; d'où l'expression d'oxyde double .

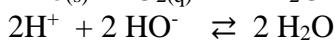
c-Pour les demi-équations redox on obtient



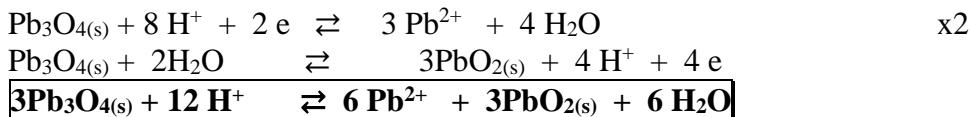
d-Pour écrire le bilan d'une réaction redox , on revient aux demi équations électroniques des deux couples redox mis en jeu....



Enfin la réaction se produisant en milieu basique ,  $\mathbf{H^{+}}$  n'est pas une espèce majoritaire ; on utilise l'autoprotolyse de l'eau



Une réaction de dismutation est une réaction redox au cours de laquelle la même espèce est oxydée et réduite. Ici, les deux couples redox à considérer  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$  /  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{PbO}_{2(s)}$  /  $\text{Pb}_3\text{O}_{4(s)}$



### Exercice 2 (CCP, PC, 2011)

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

Données

Numéros atomiques H : 1 B : 5 O : 8

À 298 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  $\beta_2$  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.

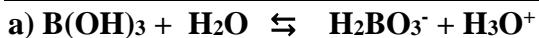
a- Les espèces  $\text{B(OH)}_3$  et  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  constituent un couple acido-basique ; justifier. Proposer une structure de Lewis pour les deux espèces

b- Une première possibilité consiste à réduire  $\text{AgNO}_3$  par le borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{BH}_4^-$ ) en milieu acide (pour un pH compris entre 3 et 5).

Écrire l'équation de la réaction de réduction de  $\text{Ag}^+$  par  $\text{BH}_4^-$ . Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.

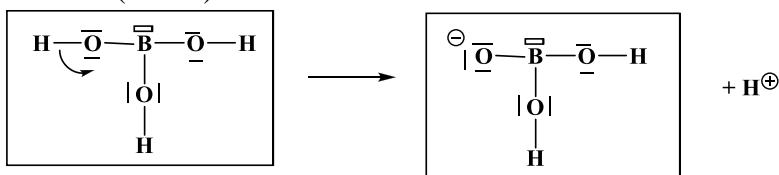
c- Exprimer le potentiel standard  $E_4^\circ$  du couple  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Ag}$  en fonction du  $E_1^\circ$ .

d- Une autre possibilité consiste à réduire le complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  par  $\text{NaBH}_4$ , mais en milieu basique (pour un pH compris entre 9 et 11). Écrire l'équation de cette réaction de réduction. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur à 298 K.



On voit ainsi que  $\text{B(OH)}_3$  est un espèce susceptible de libérer un  $\text{H}^+$  : c'est un acide et  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$  est la base associée

Le bore ( $Z = 5$ ) a trois électrons de valence



b. . . Pour écrire le bilan d'une réaction redox on commence par écrire les deux demi-équations redox : D'autre part, on se place en milieu acide : on considère l'espèce la plus acide entre  $\text{B(OH)}_3$  et  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ . En milieu acide, on considère le couple redox  $\text{B(OH)}_3 / \text{BH}_4^-$



D'où  $\boxed{\text{BH}_4^- + 8 \text{Ag}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B(OH)}_3 + 8 \text{Ag} + 7\text{H}^+} \quad - \text{RT} \ln K^\circ$

A partir de l'unicité des potentiels ou en utilisant les «  $\Delta rG^\circ$  » on obtient

$$-RT \ln K^\circ = -8FE_{Ag^\circ} + 8F E_B^\circ \text{ ou à } 25^\circ C$$

$$0,06 \log K^\circ = 8(E^\circ(Ag^+ / Ag) - E^\circ(B(HO)_3^- / BH_4^-)) \quad \log K^\circ = 171$$

c. Pour une solution de complexe amminé en présence d'argent , à l'équilibre , on a

$$E(Ag(NH_3)_2^+ / Ag) = E(Ag^+ / Ag)$$

Or les demi équations redox s'écrivent  $Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$  et  $Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$

$$\text{Soit } E^\circ(Ag(NH_3)_2^+ / Ag) + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Ag(NH_3)_2^+]C^\circ}{[NH_3]^2} \right) = E^\circ(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left( \frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$$

$$\text{D'où } E^\circ(Ag(NH_3)_2^+ / Ag) = E^\circ(Ag^+ / Ag) - 0,06 \log \beta_2 = 0,37 \text{ V}$$

Dans ce cas on peut aussi utiliser les «  $\Delta rG^\circ$  » :

$$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag \quad -FE^\circ$$

$$Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 NH_3 \quad + RT \ln \beta_2$$

$$Ag(NH_3)_2^+ + e \rightleftharpoons Ag + 2NH_3 \quad -FE^\circ$$

$$-FE_0' = -FE^\circ + RT \ln \beta_2$$

d. En milieu basique , on utilise le couple redox  $H_2BO_3^- / BH_4^-$



Pour cette réaction , la constante d'équilibre vérifie  $K^\circ = K_{\text{redox}}^\circ * (1/K_e^\circ)^8$

$$\text{Avec } 0,06 \log K_{\text{redox}}^\circ = 8(E^\circ(Ag(NH_3)_2^+ / Ag) - E^\circ(H_2BO_3^- / BH_4^-))$$

$$\text{Soit } \log K^\circ = \frac{8}{0,06}(E_4^\circ - E_3^\circ) + 8pK_e$$

$$\log K^\circ = 327$$

**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  $E = 0,472 \text{ V à } 25^\circ C$  ; en déduire la valeur du  $pK_e$  de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à  $25^\circ C$ .

Q8. Pour la pile 1

Compartiment 1	Compartiment 2
$H^+ / H_2$ $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$	$Ag(I) / Ag$ avec $Ag(I) = AgCl_{(s)}$ $Ag^+ + e \rightarrow Ag$ $AgCl_{(s)} \rightarrow Ag^+ + Cl^-$ $AgCl_{(s)} + e \rightarrow Ag + Cl^-$
$V_1 = E(H^+ / H_2)$ $V_1 = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2}{P_{H_2}/P^\circ}\right)$ $V_1 = E^\circ(H^+/H_2) + 0,06 \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)$ $V_1 = 0,06 \log(10^{-3}) - 0,06 \log(1/1)$ $V_1 = -0,18 V$	$V_2 = E(AgCl / Ag)$ ou $V_2 = E(Ag^+ / Ag)^{**}$ $V_2 = E^\circ(AgCl/Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{1}{[Cl^-]/C^\circ}\right)$ Or $E^\circ(AgCl/Ag) = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs$ $V_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Cl^-]}{C^\circ}\right)$ **ou $V_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right)$ Or $[Ag^+][Cl^-] = Ks$ ; on retrouve : $V_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{Ks}{[Cl^-]/C^\circ}\right)$ $V_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$ $V_2 = 0,80 - 0,06 * 9,8 - 0,06 \log(10^{-3})$ $V_2 = 0,392 V$

On a  $V_1 < V_2$  : le compartiment 2 est le pôle positif et la fem vérifie  $e_1 = V_2 - V_1$

Soit  $e_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) - E^\circ(H^+/H_2) - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) - 0,03 \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)$  Ou plus simplement  $e_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs - 0,12 \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right) - 0,03 \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right)$

3-Pour la pile 2 :

Compartiment 1	Compartiment 2
$AgCl / Ag$	$H_2O / H_2$ En milieu basique
$AgCl_{(s)} + e \rightarrow Ag + Cl^-$	$2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$ $2 H_2O = 2 H^+ + 2 HO^-$ $2 H_2O + 2 e \rightarrow H_2 + 2 HO^-$

$V'_1 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$	$V'_2 = E(H^+ / H_2)$ $V'_2 = E^\circ(H^+/H_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{h^2}{P_{H_2}/P^\circ}\right)$ $V'_2 = E^\circ(H^+/H_2) - 0,06 \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right) + 0,06 \log\left(\frac{[H^+]}{C^\circ}\right)$ $[H^+] = Ke / [HO^-] = Ke / C$ $V'_2 = E^\circ(H^+/H_2) - 0,06 log\left(\frac{P_{H_2}}{P^\circ}\right) - 0,06 pKe - 0,06 log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$ $V'_2 = E^\circ(H^+/H_2) - 0,06 pKe - 0,06 log\left(\frac{C}{C^\circ}\right)$
--	--

On a  $E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs = 0,212 V > 0$ , on en déduit  $V'_1 > V'_2$ : l'électrode d'argent constitue le pôle positif.

D'où  $e_2 = E^\circ(Ag^+/Ag) - 0,06 pKs + 0,06 pKe$

$$\text{III4 Pour la pile double } E = e_2 - e_1 = 0,06 \text{ pKe} + 0,12 \log \left( \frac{C}{C^\circ} \right) \text{ d'où } pKe = \frac{1}{0,06} \left( E - 0,12 \log \left( \frac{C}{C^\circ} \right) \right)$$

A.N. **pKe = 13,87**

Valeur compatible avec la valeur tabulée .

**Q4.** Certaines céramiques, comme celles constituées d'oxyde de zirconium  $\text{ZrO}_2$ , ont la propriété d'être conductrices d'électricité à haute température grâce au déplacement d'ions oxygène, de formule  $\text{O}^{2-}$ . 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).

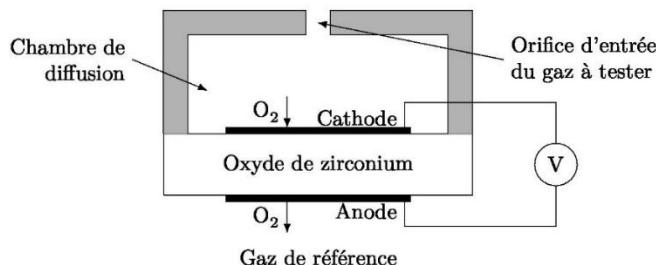


Figure 2

On admet que l'activité de l'ion  $\text{O}^{2-}$  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  $e = f(\ln P_{\text{O}_2})$  est une droite. Quel est l'intérêt d'avoir une réponse proportionnelle à un logarithme ?
- d. On considère que la cellule est chauffée à  $650^\circ\text{C}$ . 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.



b. Il suffit d'appliquer la relation de Nernst :  $E(O_2 / \text{O}^{2-}) = E^\circ(O_2 / \text{O}^{2-}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{\frac{P(O_2)_\circ}{P}}{a(\text{O}^{2-})^2} \right)$

Pour la force électromotrice, on a  $e = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}}$ , l'activité de  $\text{O}^{2-}$  étant la même dans les deux compartiments,  $e = \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P(O_2)}{P(O_2 \text{ ref})} \right)$  ou à une température quelconque  $e = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P(O_2)}{P(O_2 \text{ ref})} \right)$

On a bien une relation affine.

La fonction  $\ln$  permet de détecter des valeurs très faibles de  $P(O_2)$

c. On a  $T = 650 + 273 = 923 \text{ K}$ ,  $P(O_2, \text{ ref}) = P(\text{O}_2, \text{ air}) = 0,2 \text{ bar}$   
et  $P(\text{O}_2 \text{ à tester}) = 12 \cdot 10^{-6} * 1 = 12 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$   
 **$e = -0,193 \text{ V}$**

Le signe moins n'est pas compatible avec un dipôle générateur ... ou alors il y a inversion entre anode et cathode .

## 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  $\delta W_e$  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  $\delta W_e$  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 :  $H_{(aq)}^+ / H_{2(g)}$  et  $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$ .

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  $\eta$  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.

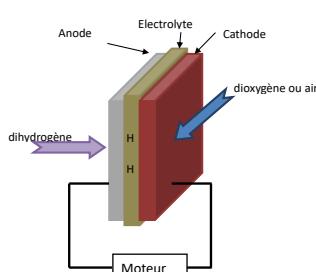
h. Déterminer la valeur de la force électromotrice de la pile à 298 K.

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



A3.1 . le travail électrique transféré  $\delta We = e dQ = e(nFd\xi)$

A3.2 On considère comme système thermodynamique la cellule électrochimique . On envisage pour ce système une transformation élémentaire .

En revenant aux relations de définition des fonctions d'état :  $G = H - TS = U + PV - TS$

Pour la transformation élémentaire  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

D'après le premier principe  $dU = \delta W + \delta Q = - P_{ext}dV + \delta W' + \delta Q$  et  $\delta W' = - \delta W_e$  (travail perdu par le système)

La transformation est supposée réversible :  $P = P_{ext}$  et  $dQ = T \delta S_{échangée}$  ,  $\delta S_{crée} = 0$

Soit  $dG = - S dT - \delta W_e = - S dT - nFed\xi$

Enfin  $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$  et la différentielle de G –fonction d'état- est exacte :  $\Delta_r G = - nFe$

D'autre part  $\Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{P,\xi}$

$$\Delta_r S = nF \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

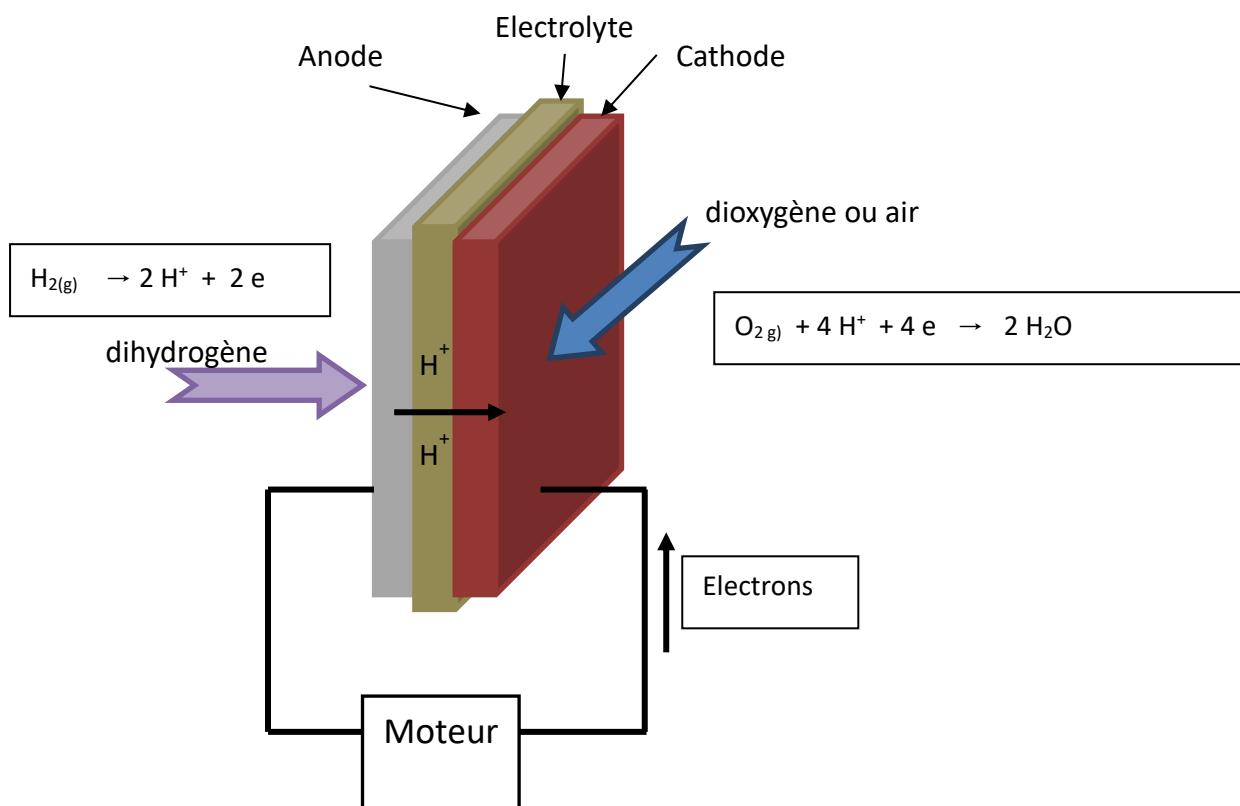
Et  $\Delta_r H = \Delta_r G + T \Delta_r S$

$$\Delta_r H = -nFe + nFT \left( \frac{\partial e}{\partial T} \right)_{P,\xi}$$

A3.4 . La pile est alimentée EN CONTINU , il n'est pas nécessaire de la recharger comme une batterie.

A3.5 La cathode est le siège de la réduction et s'identifie au pôle positif , l'anode est le siège de l'oxydation et s'identifie au pôle négatif

La réaction de fonctionnement admet pour équation-bilan :  $O_{2(g)} + 2 H_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O$



A3.6 D'après les indications de l'énoncé , le rendement s'exprime selon

$$\eta = \frac{\delta W_e}{-\delta Q}$$

( on considère l'énergie thermique transférée au milieu extérieur , c'est-à-dire celle perdue par la pile )

Par ailleurs  $dH = dU + PdV + VdP = -P_{ext}dV - \delta We + \delta Q + PdV + VdP$

La transformation étant isobare et isotherme :  $dH = -\delta We + \delta Q$  et  $dH = \Delta_r H d\xi$

D'où  $\delta Q = \Delta_r H d\xi + \delta We = (\Delta_r H + nFe)d\xi = (\Delta_r H - \Delta_r G)d\xi$

Conclusion 
$$\eta = \frac{\delta We}{-\delta Q} = \frac{-\Delta rG}{\Delta rG - \Delta rH} = \frac{\Delta rG}{\Delta rH - \Delta rG}$$

On a  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r$ , et  $Q_r = 1$  (pressions des gaz prises gales à 1 et activité de l'eau =1 ), soit  $\underline{\Delta_r G^\circ}$

A partir des valeurs fournies  $\Delta_r H^\circ = 2 \Delta_f H^\circ (H_2O_l) = \underline{-571,6 \text{ kJmol}^{-1}}$

$\Delta_r S^\circ = 2 S^\circ (H_2O_l) - S^\circ (O_2) - 2 S^\circ (H_2) = \underline{-327 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$

D'où  $\Delta_r G^\circ (298K) = \underline{-474,1 \text{ kJmol}^{-1}}$

On en déduit  $\eta = \frac{-474,1}{474,1 - 571,6} = 4,86.....!!!!$

En fait la définition du rendement donnée par l'énoncé est erronée .

Conformément au cours

*Le rendement thermodynamique  $\rho$  de la pile est défini comme le rapport de l'énergie électrique  $\delta W_e$  échangée par le système sur l'énergie totale échangée avec le milieu extérieur :*

$$\rho = \frac{\delta W_e}{\delta W_e + \delta Q}$$

Avec cette définition , on obtient

$$\rho = \frac{\Delta rG}{\Delta rH} = 0,83$$

A3.8 On a  $\Delta_r G = -4 F e$  d'où  $\boxed{e = 1,23 \text{ V}}$  ( valeur compatible avec les valeurs des  $E^\circ$  connus)

A3.9 On a  $e = -\frac{\Delta_r G}{4F} = -\frac{\Delta_r G^\circ}{4F} = -\frac{1}{4F}(\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ)$

$\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  sont supposées indépendantes de  $T$  , soit  $\boxed{e = 148 - 8,47 \cdot 10^{-4} T \text{ V}}$  T en kelvins

A3.10 . La valeur calculée suppose un fonctionnement réversible , ce qui n'est pas réellement le cas .

Par ailleurs , on a des systèmes électrochimiques lents

A3.11 A partir de la stoechiométrie de la demi –réaction électronique

Pour une pile :  $n(H_2) = 0,5 n(e) = 0,5 i \Delta t / F$  ,soit  $n(H_2) = 373$  mole ou **746 g**

Q6 . Les batteries utilisées couramment dans les véhicules électriques, mais également dans d'autres applications comme les téléphones portables, dont 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 ( $\text{MO}_2$ ) et une électrode négative en graphite qui va stocker les atomes de lithium pendant la charge (Figure 8).

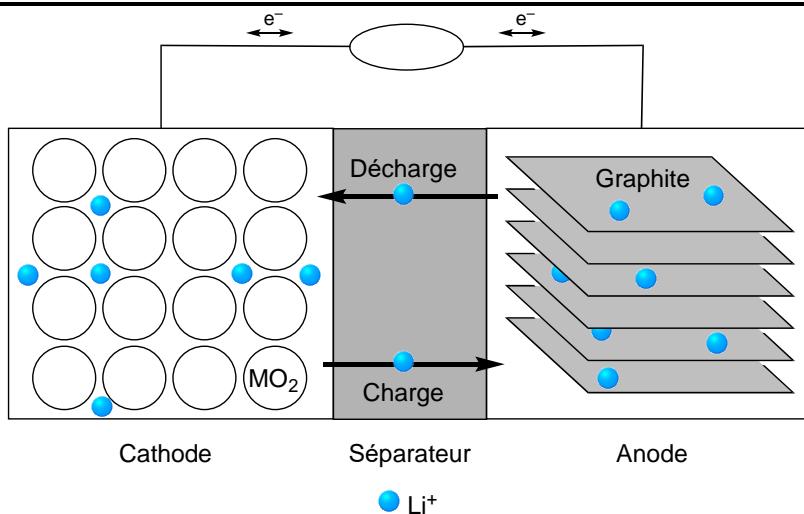


Figure 8. Représentation schématique d'une batterie Li-ion.

**Q16-** À l'état totalement chargé, la structure du composé est  $\text{LiC}_6$ . 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 ( $\text{CoO}_2$ ) qui, après insertion des ions lithium, forme l'oxyde lithié  $\text{LiCoO}_2$ . 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.

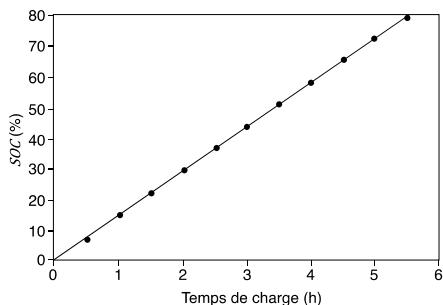
La technologie lithium-ion est communément utilisée dans les batteries des voitures électriques. Les principales caractéristiques d'une batterie Li-ion présente dans le véhicule électrique considéré dans cette étude sont les suivantes :

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.

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

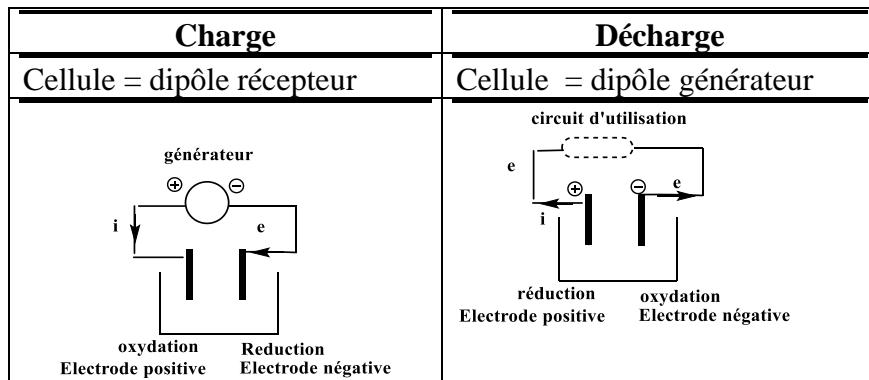
Pour la batterie considérée, la variation du *SOC* en fonction du temps de charge de la batterie est donnée dans la figure suivante :



Récemment, Wang et coll., en utilisant une anode composée de feuillets de graphène et de  $\text{SnO}_2$  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  $784 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>1</sup> 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 active la surface de l'anode accessible pour la lithiation.

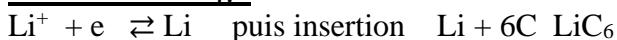
**Q22-** Estimer la perte de surface spécifique pour la batterie étudiée par Wang et coll.

**Q16.** Le sens dans lequel se fait la demi réaction électronique se déduit des informations fournies



Dans tous les cas , l'électrode positive est celle associée au potentiel le plus élevé et l'électrode négative celle associée au potentiel le plus faible

**Pendant la charge :**



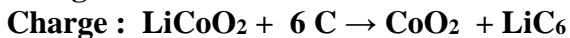
Lors de la décharge il se produit la réaction inverse  $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + 6 \text{ C} + \text{e}$   
L'électrode de graphite est alors siège de l'oxydation (électrode négative)

**Q17.** L'oxyde lithié peut être décomposé selon  $\text{Li}^+, \text{CoO}_2^-$  : dans ce composé le cobalt est au degré d'oxydation + III alors que dans  $\text{CoO}_2$  , il est au degré d'oxydation + IV .

**Lors de la charge :**  $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + e$  **Anode , électrode positive**

**Lors de la décharge :**  $\text{CoO}_2 + \text{Li}^+ + e \rightarrow \text{LiCoO}_2$  **Cathode , électrode positive**

**Q18.** La réaction de fonctionnement se déduit des deux demi réactions électroniques :



**Q19.** Compte tenu de l'unité indiqué , il s'agit de calculer la charge et pas la charge massique ...

Pour la charge , on a  $Q = n(e)F = n(Li)F = \frac{1}{6}n(C) = \frac{\frac{1}{6}m(C)}{M}F$

pour  $m = 1\text{kg}$  ,  $M = 12 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$  ,  $F = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$  , et  $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$

On écrit l'expression semi numérique de la charge massique  $Q_m = \frac{F}{6 \cdot 3600 \cdot 12 \cdot 10^{-3}} = \frac{F}{260} \text{ Ah kg}^{-1}$

**Q20 . Energie massique :**  $\frac{E}{m} = \frac{41}{305} = \boxed{0,13 \text{ kWh kg}^{-1}}$

Cette valeur n'est pas très élevée .

**Q21.** D'après le document 2 , l'énergie emmagasinée s'exprime selon

$$E_{\text{emmagasinée}} = \text{SOC} * \text{énergie utilisable} = (0,80 - 0,20) * 41 = 24,6 \text{ kWh}$$

Par ailleurs , en se référant au graphe du document 2 , la durée nécessaire pour passer d'un SOC de 20% à 80 % est de **4 heures** .

Les conditions de charge sont : Puissance : 7,40 kW ,  $i = 32 \text{ A}$

L'énergie fournie pendant la charge est  $E_{\text{fournie}} = 7,40 * 4 = 29,6 \text{ kWh}$

Le rendement de la charge peut alors s'exprimer selon :  $\frac{\text{énergie emmagasinée}}{\text{énergie fournie}} = \frac{24,6}{29,6} = 0,83$

Soit un **rendement de 83 %** .

**Q22.** La perte de surface spécifique s'exprime selon  $= 635 \cdot 100 / 784 = 81\%$