

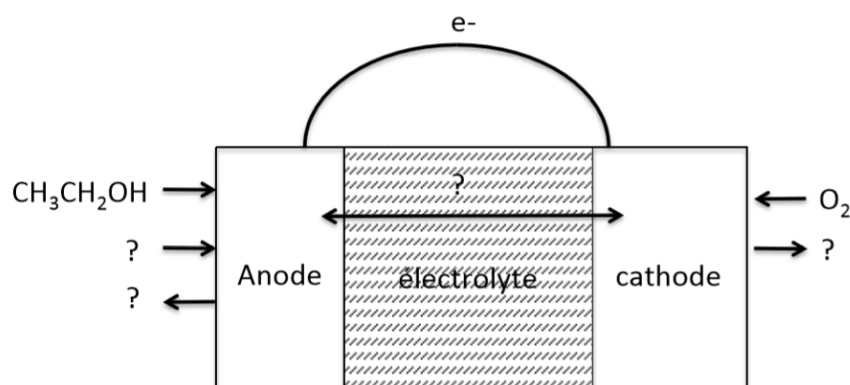
# Conversion d'énergie chimique en énergie électrique

## Chapitre 14

### I - Piles et électrolyse

#### 1 Pile à combustible

L'éthanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  liquide peut être utilisé dans des piles à combustible selon le schéma suivant :



Voici par ailleurs quelques données thermodynamiques :

|                                    | $\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) | $S_m^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | $C_{pm}^0$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|--|---|--|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(g)}$ | -235                                       | 283   | -  |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)}$ | -277                                       | 161   | 112  |
| $\text{O}_2\text{(g)}$             | 0  | 205   | 29   |
| $\text{N}_2\text{(g)}$             | -  | -   | 29   |
| $\text{CO}_2\text{(g)}$            | -394                                       | 214   | 37   |
| $\text{H}_2\text{O(g)}$            | -242                                       | 189   | 34   |
| $\text{H}_2\text{O(l)}$            | -286                                       | 70  | 75   |

On rappelle la constante de Faraday  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C/mol}$ .

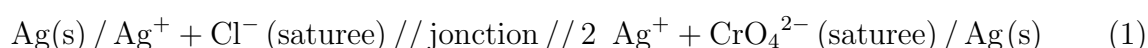
1. L'équation bilan de fonctionnement de cette pile est la même que celle de la combustion de l'éthanol dans l'air. Écrire cette équation bilan équilibrée.
2. La réaction de combustion précédente est une réaction d'oxydoréduction. Quels sont les couples en jeu ? Quel est le nombre d'électrons échangés ?
3. Reproduire et compléter le schéma de la pile en renseignant les espèces chimiques manquantes et en précisant le sens des électrons dans le circuit extérieur.

4. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K.
5. En déduire la fem standard de cette pile à 298 K. On donne la constante de Faraday  $F = 96500 \text{ C/mol}$ .

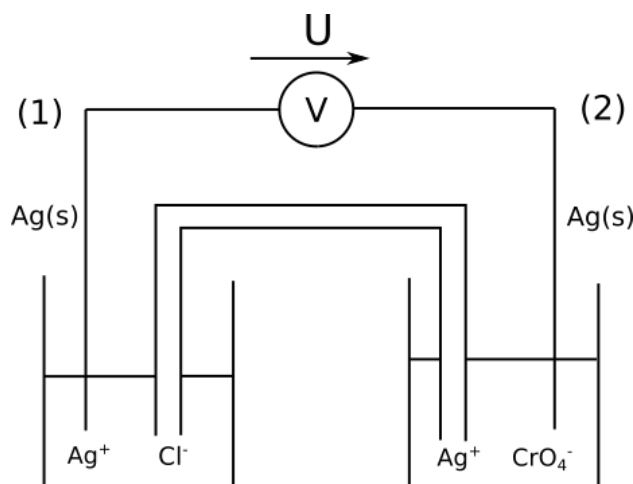
## 2 Mesure d'un produit de solubilité à l'aide d'une pile

*Cet exercice est une résolution de problème, on attend une certaine prise d'initiative.*

On cherche à mesurer le produit de solubilité à 25°C du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ . Pour cela, on constitue la pile représentée symboliquement ci-dessous :



Les solutions situées dans les deux compartiments ont été fabriquées respectivement par dissolutions des solides  $\text{AgCl}(\text{s})$  et  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  et sont saturées. Les électrodes sont des fils d'argent. La jonction est un pont salin ne perturbant pas les équilibres de précipitation.



On constate expérimentalement que (2) est le pôle positif de la pile et la force électromotrice  $U$  à vide est mesurée à 0.06 V. Le  $pK_s$  du chlorure d'argent vaut 9,8.

Déterminer le  $pK_s$  du chromate d'argent.

## 3 Production d'aluminium

L'aluminium liquide est fabriqué à partir d'un minéral, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , par une réaction d'électrolyse dans un bain électrolytique à 900°C. A cette température, l'alumine est en fusion et ionisée : elle est dissociée sous forme d'ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$ .

La cuve à électrolyse, en carbone graphite, est aussi la cathode de l'électrolyseur. L'aluminium liquide se forme à son contact; sa grande densité permettant de le récupérer en fond de cuve.

L'anode est une électrode en carbone graphite, et on observe sa consommation progressive lors du fonctionnement de l'électrolyseur, avec formation de dioxyde de carbone.

L'électrolyseur fonctionne sous une tension  $U = 4 \text{ V}$ , l'intensité du courant électrique étant  $I = 10^5 \text{ A}$ .

Données :  $Z(\text{Al}) = 13$ ,  $M(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol}$ ,  $Z(\text{O}) = 8$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ .

1. Calculer la masse d'aluminium récupérable dans une tonne d'alumine.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur sur lequel figureront les électrodes et leur nom, le générateur, et le sens du courant dans le circuit.
3. Prévoir les demi-réactions aux électrodes, puis l'équation bilan de l'électrolyse.
4. Prévoir la durée nécessaire pour l'électrolyse d'une tonne d'alumine.

## 4 Accumulateur Lithium-métal

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode formée d'un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode en graphite. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions  $\text{Li}^+$ .

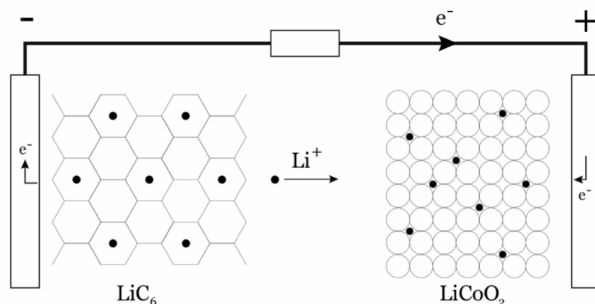


Figure 1: Schéma de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion en phase de décharge.

1. Rappeler la position du lithium dans le tableau périodique et la famille chimique à laquelle il appartient. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
2. À partir du schéma de fonctionnement, identifier l'anode et la cathode.
3. Au pôle  $-$  de l'accumulateur, des atomes de lithium s'insèrent dans une structure carbonée de type graphite  $\text{C}_6(\text{s})$ , la formule chimique du composé d'insertion obtenu est alors  $\text{LiC}_6$ . Lors de la décharge, le lithium se "désinsère" et chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

- (a) Écrire la demi-équation électronique d'oxydation du lithium métallique et l'équation de la réaction de désinsertion des atomes de lithium du graphite.
  - (b) En déduire l'équation de la réaction électrochimique bilan modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la décharge.
4. Les espèces  $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{CoO}_2$  forment un couple redox. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans chacune de ces espèces et identifier l'oxydant et le réducteur. On admet que le lithium  $\text{Li}$  y possède un nombre d'oxydation de  $+I$ . En déduire la réaction électrochimique se produisant à l'électrode contenant du cobalt pendant la décharge.
  5. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lorsqu'il fonctionne en générateur.
  6. L'accumulateur contient-il un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
  7. Déterminer la force électromotrice.
  8. Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium pouvant s'insérer dans 1 g de graphite. Sachant que seule la moitié de ces atomes peuvent participer au cycle de charge et décharge, en déduire la charge électrique massique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge, à exprimer en  $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ .

*Données :*

- Numéro atomique du lithium  $Z = 3$
- $M_{\text{C}} = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Potentiels standard :  $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li(s)}) = -3.03 \text{ V}$  et  $E_2^\circ(\text{CoO}_2(\text{s})/\text{LiCoO}_2(\text{s})) = 0.65 \text{ V}$

## II - Diagrammes E-pH

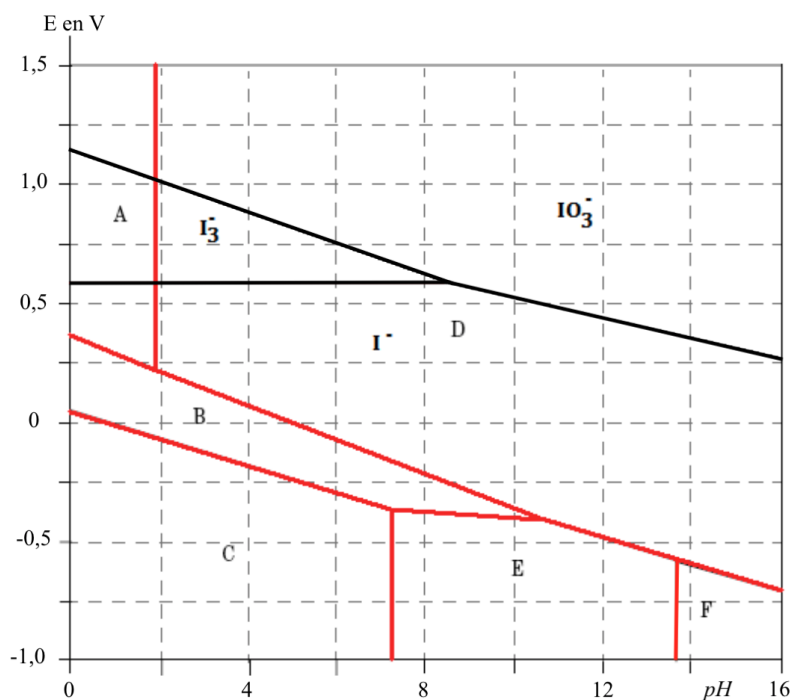
### 5 Autour du soufre

On donne les pontentiels standards  $E^\circ$  à  $25^\circ\text{C}$  (à  $pH = 0$ ) :

- $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} : 1.23 \text{ V}$
- $\text{I}_3^- / \text{I}^- : 0.54 \text{ V}$
- $\text{IO}_3^- / \text{I}_3^- : 1.17 \text{ V}$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-} : 0.09 \text{ V}$

De plus, on prendra  $RT \ln(10)/F \approx 0.06 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Le diagramme  $E - pH$  du soufre est fourni ci-dessus. On a pris en compte les espèces suivantes  $\text{S(s)}$ ,  $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ ,  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{S(aq)}$ ,  $\text{HS}^-(\text{aq})$  et  $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ . Chaque frontière



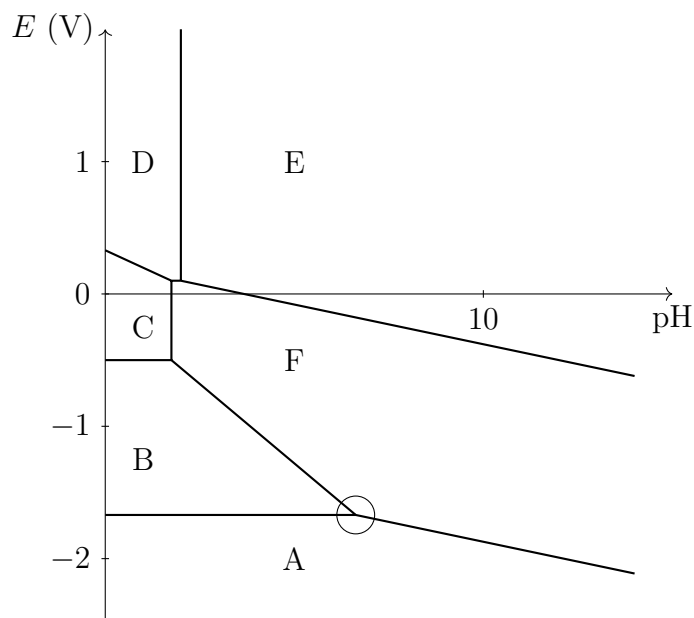
a été tracée en posant que la concentration de chaque espèce dissoute y est égale à  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

- Identifier, sur le graphe en annexe, chacune des espèces reprées par les lettres A, B, ... F. On justifiera les attributions.
  - Retrouver la pente théorique de la frontière entre les espèces D et F.
- On ajoute du soufre dans un bécher contenant de l'eau désaérée, puis on introduit de la soude concentrée jusqu'à ce que le soufre disparaisse. Décrire les phénomènes observés et écrire l'équation de la réaction observée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
  - On laisse, à l'air libre, pendant plusieurs heures, une solution de H<sub>2</sub>S. On constate alors la présence d'un trouble jaunâtre. Proposer une interprétation.
  - On cherche à déterminer la concentration des ions sulfure dans une solution de sodium Na<sub>2</sub>S. On lit le mode opératoire suivant :
    - **étape 1** Dans 20.0 mL d'une solution de diiode à  $0.10 \text{ mol L}^{-1}$ , on ajoute 20 mL d'hydroxyde de sodium (soude) à  $2 \text{ mol L}^{-1}$ . La coloration initiale jaunâtre disparaît.
    - **étape 2** on introduit 20.0 mL de la solution de sulfure de sodium Na<sub>2</sub>S à titrer (de concentration approximative  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). On chauffe légèrement pendant 10 min, tout en agitant.
    - **étape 3** après avoir refroidi, on acidifie la solution par addition d'acide sulfurique dilué et la solution se colorise (jaune brun)

- **étape 4** on effectue le titrage par une solution de thiosulfate de sodium  $2\text{Na}^+ , \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  à  $0.10\text{ mol L}^{-1}$ . Le volume versé à l'équivalence, lorsque la couleur jaunâtre disparaît à nouveau, est de 22.4 mL.
- (a) Interpréter le mode opératoire à l'aide des diagrammes  $E - pH$  et indiquer les réactions mises en jeu au cours des différentes étapes de ce protocole en précisant les équation-bilans.
- (b) En déduire la concentration de la solution d'ions sulfure.

## 6 Chimie de l'uranium

La France produit l'essentiel de son électricité à partir de centrales électriques nucléaires. Ces centrales utilisent comme source d'énergie un combustible constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235, seul isotope fissible, afin d'atteindre une teneur de l'ordre de 4%.



1. L'uranium est un élément qui possède plusieurs isotopes. Les deux principaux isotopes de l'uranium sont  $^{235}_{92}\text{U}$  et  $^{238}_{92}\text{U}$  de masses molaires respectives  $235.0439\text{ g mol}^{-1}$  et  $238.0508\text{ g mol}^{-1}$ .
  - (a) Rappeler la définition d'un isotope. Citer deux isotopes d'un autre élément. Du point de vue purement chimique, y a-t-il une différence de comportement entre deux isotopes ? Pourquoi ?
  - (b) Donner la composition du noyau de chacun des isotopes de l'uranium.
  - (c) La masse molaire de l'uranium naturel est de  $238.0289\text{ g mol}^{-1}$ . En déduire la teneur en uranium 235 de l'uranium naturel.

2. L'uranium métallique existe sous trois formes cristallines notées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La variété  $\gamma$  (entre 775 °C et 1130 °C) cristallise sous une forme cubique centrée.
  - (a) Représenter la maille. Combien cette maille contient-elle d'atomes ?
  - (b) Le paramètre de maille est de 350 pm. En déduire le rayon atomique de l'uranium dans cette structure.
  - (c) Déterminer la compacité de la maille.
  
3. Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Selon les gisements, la teneur initiale est de 1 à 2 kg d'uranium par tonne de minerai. Ce minerai est donc dans un premier temps traité sur place afin d'éviter d'énormes frais de transport. Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire sous forme de fine poudre (450  $\mu\text{m}$  environ) avec addition d'eau.
  - (a) Quel est le nombre d'oxydation de l'uranium dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{UO}_3$  ?
  - (b) En supposant que la pechblende  $\text{U}_3\text{O}_8$  est en fait un mélange des deux oxydes précédents, déduire sa composition.
  
4. La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ). En présence d'eau, on travaillera avec les espèces  $\text{U}_{(s)}$ ,  $\text{U}^{3+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$  et  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$ . Le diagramme potentiel-pH (pour  $C_{\text{trace}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est fourni ci-dessus.
  - (a) Attribuer chaque domaine A à F à une espèce de l'uranium. On justifiera rapidement. Distinguer les domaines d'existence des domaines de prédominance.
  - (b) Calculer les équations des deux frontières verticales.
  - (c) Exprimer le potentiel  $E_6^\circ = E(\text{U}(\text{OH})_4 / \text{U})$  en fonction de  $E_1^\circ$  et  $E_2^\circ$ .
  - (d) Déterminer les pentes des segments séparant B et F d'une part, A et F d'autre part.
  - (e) En quoi le point entouré est-il particulier ? Écrire la réaction que subit B au delà de ce point.
  
5.
  - (a) Calculer le potentiel du couple  $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$  en fonction du pH et superposer le graphe correspondant au diagramme potentiel-pH de l'uranium.
  - (b) Construire le diagramme de stabilité de l'eau et le superposer au diagramme E-pH de l'uranium. On prendra comme condition de tracé  $p(\text{O}_2) = p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ .
  - (c) Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ? Écrire l'équation-bilan de la réaction de  $\text{UO}_2$  avec  $\text{ClO}_3^-$  en milieu acide.

## Données numériques

- charge élémentaire  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
- masse du proton  $m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- masse du neutron  $m_n = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
- constante d'Avogadro  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- masses molaires atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : H : 1 ; C : 12 ; O : 16
- $\frac{RT}{\mathcal{F}} \ln 10 = 0.06 \text{ V}$
- constante de solubilité de  $\text{U}(\text{OH})_{4(s)}$  :  $K_{s1} = 10^{-49}$
- constante de solubilité de  $\text{UO}_2(\text{OH})_{2(s)}$  :  $K_{s2} = 10^{-24}$
- produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$
- Potentiels standard d'oxydo-réduction  $E^\circ$  à  $pH = 0$  :
  - $\text{U}^{3+}/\text{U}_{(s)}$  :  $E_1^\circ = -1.80 \text{ V}$
  - $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$  :  $E_2^\circ = -0.63 \text{ V}$
  - $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_{2(g)}$  :  $E_3^\circ = 0.00 \text{ V}$
  - $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}$  :  $E_4^\circ = 1.23 \text{ V}$
  - $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$  :  $E_5^\circ = 1.45 \text{ V}$

## 7 Dosage par la méthode de Winkler

Une eau très aérée (comme celle d'un torrent) est généralement saturée en dioxygène, alors qu'une eau chargée en matières organiques est sous-saturée. En effet, la forte présence de matière organique dans une eau permet aux micro-organismes de se développer tout en consommant du dioxygène. La concentration en dioxygène dissous est donc un paramètre utile dans le diagnostic biologique d'une eau.

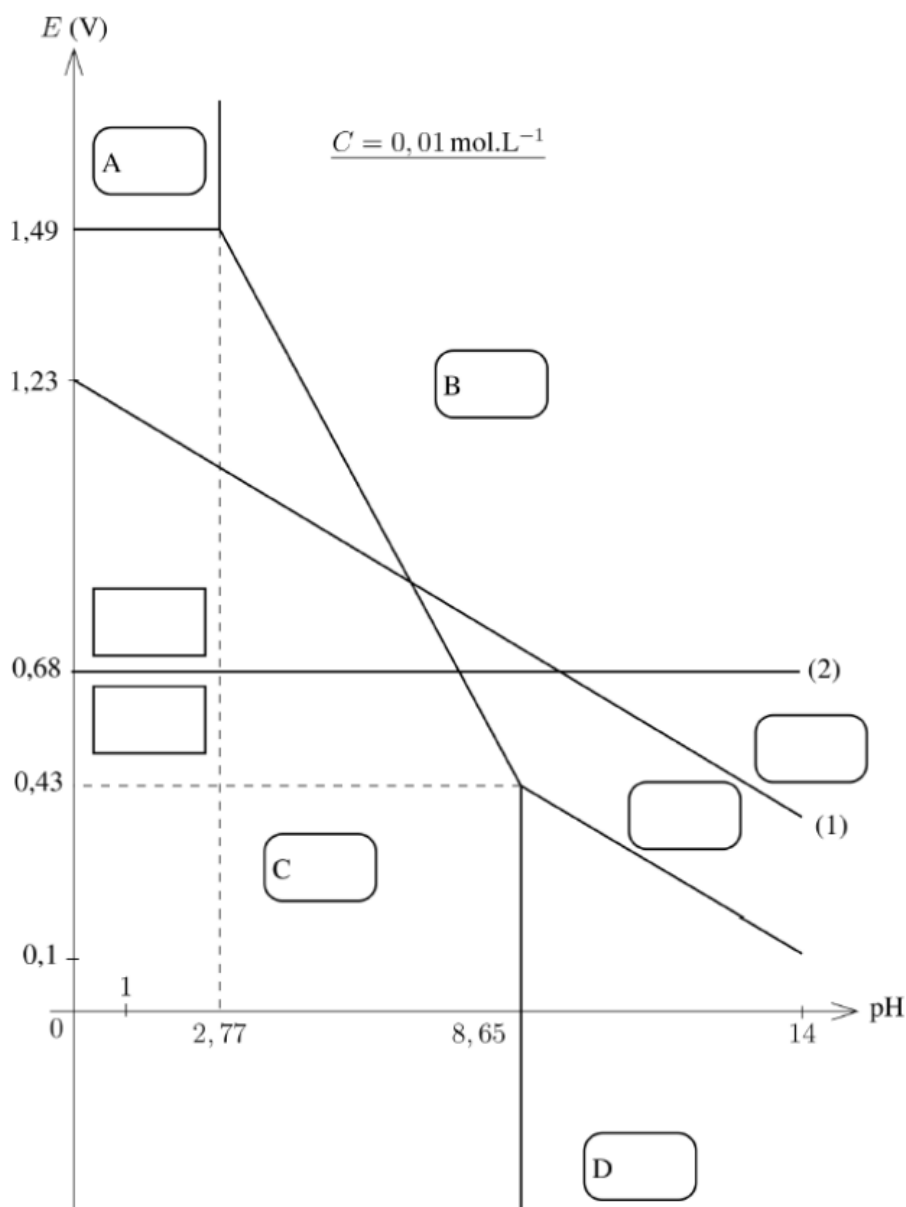
Le dioxygène dissous ne pouvant pas être dosé directement pour des raisons cinétiques, on utilise la méthode de Winkler (mise au point en 1888).

Le protocole est le suivant :

- Dans un erlenmeyer, on introduit des pastilles de soude et du chlorure de manganèse (II)  $\text{MnCl}_2$ , puis on remplit à ras bord avec l'eau à étudier. On note  $m_{\text{eau}}$  la masse d'eau introduite.
- Au bout d'environ 20 min on observe l'apparition d'un précipité brun. On transvase le contenu dans un bécher, et on y introduit de l'acide sulfurique concentré jusqu'à avoir un pH de 1 environ. On ajoute également de l'iodure de potassium KI en excès. On observe que le précipité disparaît. La solution prend une couleur jaune caractéristique du diiode.
- On prélève un volume  $V = 100 \text{ mL}$  dans le bécher. On dose alors le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+$ ) de concentration  $c_0$ . L'équivalence est



repérée par un indicateur coloré.



- On dispose du diagramme E-pH simplifié du manganèse ( $c_{\text{trace}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ), de celui de l'iode limité au couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  (même concentration de tracé) et de celui de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Données :  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ .
  - Porter dans les cadres vides A, B, C et D du diagramme le nom des espèces du manganèse prises en compte :  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3(\text{s})$ .
  - Porter dans les cadres vides (bords arrondis) du diagramme les noms du couple de l'eau  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
  - Porter dans les cadres vides (bords anguleux) du diagramme le nom des espèces du couple  $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ .

2. On s'intéresse désormais au dosage. On suppose que le dioxygène est initialement le réactif limitant et que tous les autres réactifs sont introduits en excès.
- (a) Écrire l'équation bilan de l'action de la soude sur les ions  $\text{Mn}^{2+}$ .
  - (b) Écrire l'équation bilan de la réaction entre le dioxygène dissous dans l'eau et le précipité obtenu. Quelle est la nature du précipité brun que l'on observe dans l'erlenmeyer à la fin de la réaction ?
  - (c) Écrire l'équation-bilan de l'action de l'acide sur le précipité brun.
  - (d) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lorsque l'on rajoute l'iodure de potassium (en excès) en milieu acide. Justifier l'apparition d'une couleur jaune dans la solution.
  - (e) Écrire l'équation-bilan du titrage.
  - (f) Déterminer la relation entre la concentration en dioxygène dissous dans l'eau et le volume à l'équivalence.