

DM 11 à rendre le vendredi 7/02/25

Pb1 : Utilisation du chlorure d'ammonium comme « sel de fond »

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl , est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^- .

Le chlorure d'ammonium peut être utilisé comme « sel de fond » en électrochimie. Un sel de fond est un composé ionique, inerte du point de vue électrochimique, que l'on ajoute à la solution d'un électrolyseur (ou plus rarement d'une pile) en vue d'augmenter la conductivité de la solution, et donc de diminuer la chute ohmique et la puissance dissipée par effet Joule.

Jusqu'à la fin du sujet, la température de travail est de 298 K.

On note (S) une solution de sulfate de zinc (II) (Zn^{2+}, SO_4^{2-})_(aq) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, et de chlorure d'ammonium, acidifiée par de l'acide sulfurique.

La Figure 3 représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (S) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.

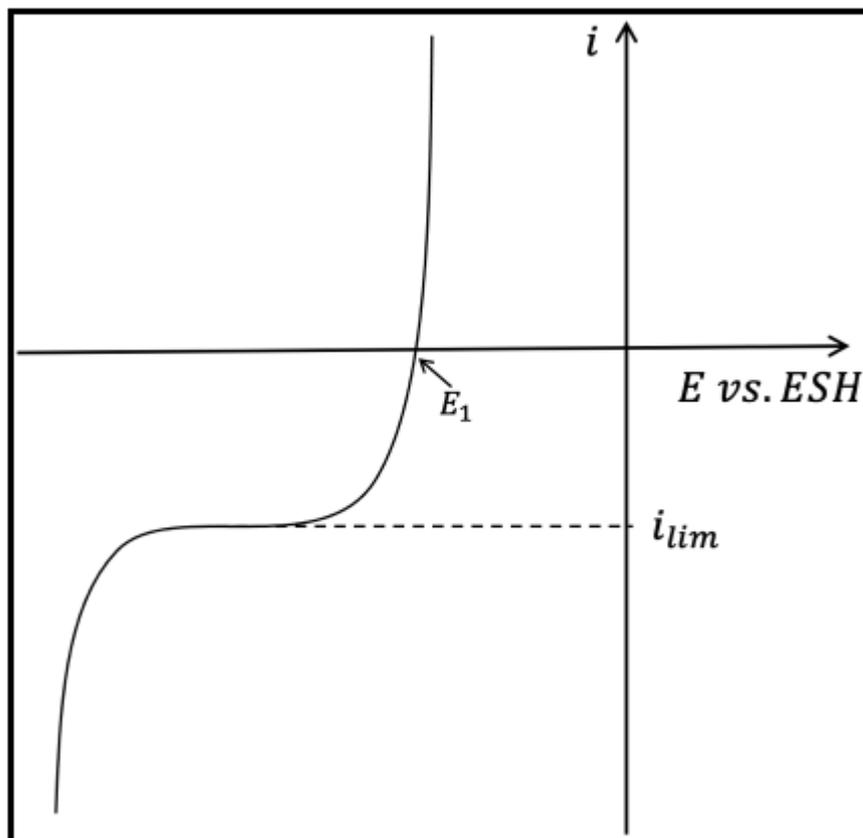


Figure 3

- Q1.** Ecrire l'inégalité impliquant les concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[OH^-]$ dans la solution (S) pour que le précipité $Zn(OH)_2(s)$ ne se forme pas. En déduire que le pH de la solution (S) doit alors être inférieur à une valeur qu'on calculera. On supposera cette condition sur le pH vérifiée pour le reste du sujet.

- Q2.** Reproduire la courbe de la Figure 3 sur la copie et indiquer (sur la courbe) les processus se déroulant sur chaque section.
- Q3.** Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1 , défini sur la Figure 3.
- Q4.** Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim} , défini sur la Figure 3, est proportionnel.
- Q5.** Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.
- On souhaite utiliser la solution (S) pour déposer du zinc ultra-pur sur l'électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.
- Q6.** Ecrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.
- Q7.** Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambiguïté les branchements du générateur et le déplacement des électrons.
- Q8.** Etablir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn} , de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de Faraday F .
- Q9.** En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue. Expliquer.
- Q10.** Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme « sel de fond » lors de cette électrolyse.

Masse molaire de l'ion nitrate : $M_{NO_3^-} = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enthalpies standard de formation, supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_f H^\circ(P_{4(s)}) = 0 \qquad \Delta_f H^\circ(PH_{3(g)}) = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Potentiels standard d'oxydo-réduction à $pH = 0$ et à 298 K :

	$Zn_{(aq)}^{2+}/Zn_{(s)}$	$H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$	$Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}$	$NO_{3(aq)}^-/NO_{(g)}$	$O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$
E° / V	-0,76	0	0,77	0,97	1,23

Quelques constantes thermodynamiques d'équilibre en solution aqueuse à 298 K :

Les constantes sont exprimées sous la forme $pK = -\log_{10} K$.

- Produit de solubilité de $Zn(OH)_{2(s)}$: $pK_s = 17$
- Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$

Pb 2 : La pile à hydrogène PEMFC (Polymère Exchange Membrane Fuel Cell)

La pile à hydrogène représentée figure 2 est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane polymère permettant le passage des protons H^+ , mais pas celui des électrons. Elle fonctionne avec du dihydrogène et du dioxygène gazeux et produit de l'eau sous forme liquide.

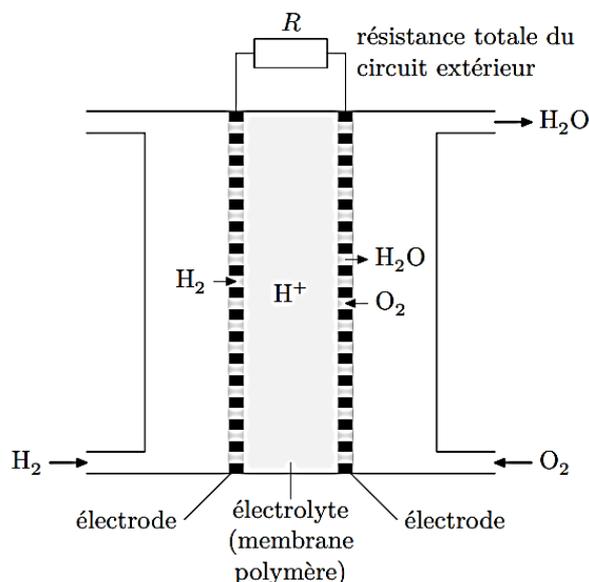
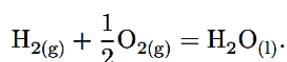


Figure 2 Schéma d'une pile à combustible

Le bilan réactionnel global de la pile à hydrogène, qui met en jeu les couples redox $H^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ s'écrit :



I.B.1)

Q 6. Définir les termes « anode » et « cathode ». Écrire les demi-équations électroniques mises en jeu au niveau de chacune des deux électrodes de cette pile.

Q 7. Reproduire le schéma de la pile et y faire apparaître le nom des électrodes, le sens du courant, le sens de déplacement des protons responsables du passage du courant au sein de l'électrolyte, et celui de déplacement des électrons. Indiquer également le pôle positif et le pôle négatif de la pile.

Q 8. Calculer, à 298 K, l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 298 K, puis la force électromotrice standard e° de la pile.

I.B.2) Le rendement η d'une pile est relié à l'énergie électrique fournie à l'extérieur, W_e et à la variation d'enthalpie ΔH du système électrochimique selon

$$\eta = -\frac{W_e}{\Delta H}$$

Q 9. Justifier la présence du signe « - » dans l'expression ci-dessus.

Q 10. À pression et température constantes, établir l'inégalité liant la variation d'enthalpie libre ΔG du système et le travail électrique fourni W_e .

Le rendement maximal est obtenu en considérant un fonctionnement isotherme, isobare et réversible de la pile, avec une tension correspondant à la force électromotrice standard e° (les activités de toutes les espèces physico-chimiques en jeu sont donc prises égales à 1) .

Q 11. Montrer que le rendement théorique maximal dans les conditions standard peut s'écrire

$$\eta_{\max} = 1 - T \frac{\Delta_r S^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Q 12. Évaluer le rendement théorique maximal de la pile PEMFC à la température de 60 °C.

Dans les conditions réelles d'utilisation, la force électromotrice de la pile à hydrogène est inférieure à la valeur théorique en raison de différents phénomènes dissipant de l'énergie : surtension d'activation due au transfert électronique (caractère plus ou moins lent des réactions électrochimiques), surtension due au transport de matière (apport des réactifs jusqu'aux électrodes et départ des produits de réaction) et enfin chute ohmique dans l'électrolyte et dans les divers matériaux conducteurs électroniques.

La figure 3 présente la caractéristique tension - courant (U, j), appelée encore « courbe de polarisation », d'une pile à hydrogène élémentaire. Le point de fonctionnement nominal de cette cellule est tel que $U_n = 0,7$ V et $j_n = 0,45$ A · cm⁻².

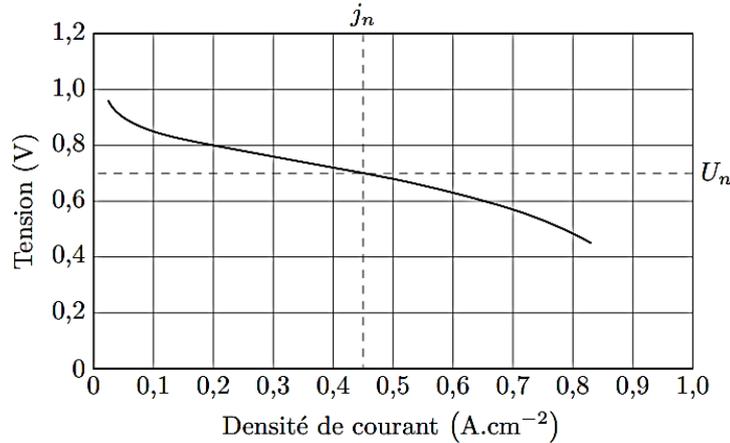


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de 100 km · h⁻¹. La pile utilisée est un ensemble de piles élémentaires montées en série développant une puissance de 200 kW sous une tension $U = 300$ V.

Q 13. Combien de cellules doivent-elles être branchées en série ? Quelle doit être la surface des électrodes d'une cellule ?

Q 14. Évaluer le débit molaire en dihydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile ainsi que la masse d'hydrogène assurant l'autonomie annoncée par le constructeur.

Données

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constante de Faraday

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

Constante d'Avogadro

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masse volumique de l'alliage FeTi

$$\rho_{\text{FeTi}} = 6,35 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Masse volumique du dihydrogène liquide à 10,0 bar

$$\rho_{\text{H}_2(l)} = 70,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Enthalpie de combustion massique du gasoil

$$\Delta_{\text{comb}} h = 46,8 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard à 298 K

	H ₂ O _(l)	H ₂ (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-286	0	0
S_m° (kJ · mol ⁻¹ · K ⁻¹)	0,070	0,131	0,205

Masses molaires et rayons atomiques

	H	Fe	Ti
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	1,00	55,8	47,9
Rayon atomique (pm)	25,0	132	126