

TD – Electrochimie I

TDC3 – Thermodynamique de l'oxydo-réduction

& TDC4 – Description des courbes $i = f(E)$

0 Exercices classiques vus en cours :

ChC3 – C.2 & C.4.d : Détermination de la réaction chimique spontanée

ChC3 – C.3.b : Détermination d'une constante d'équilibre

ChC3 – C.3.c : Détermination d'un potentiel standard

ChC3 – C.4.b : Etablir l'inégalité entre variation d'enthalpie libre et travail électrique

ChC3 – C.4.c : Etablir l'expression de la capacité électrique d'une pile et de sa durée de fonctionnement

ChC4 – A.2 : Etablir la relation entre intensité et vitesse de réaction

ChC4 – C.3 : Déterminer la largeur minimale du domaine d'inertie électrochimique du solvant

ChC4 – D : Déduire des courbes $i=f(E)$ les caractères [spontané ou non] et [rapide ou lent ou bloqué cinétiquement] d'une réaction redox

Capacités exigibles	Ch	Ex 1,2	Ex 3	Ex 4	TP 9
<u>Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction</u> Relation entre enthalpie libre de réaction et potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Citer et exploiter la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Relation entre enthalpie libre standard de réaction et E° des couples impliqués. Déterminer l'enthalpie libre standard d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples. Déterminer la valeur du E° d'un couple redox à partir de données thermodynamiques.	C3	●	●	●	
<u>Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel</u> Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : surpotentiel ; systèmes rapides et systèmes lents ; nature de l'électrode ; courant de diffusion limite ; vagues successives ; domaine d'inertie électrochimique du Solvant. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant-potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en i par diffusion. Relier qualitativement ou quantitativement, à partir de relevés expérimentaux, i du courant de diffusion limite à la concentration du réactif et à la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et surpotentiels. <i>Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.</i>	C4			●	●
<u>Stockage et conversion d'énergie chimique dans des dispositifs électrochimiques</u> - Conversion d'énergie chimique en énergie électrique : fonctionnement des piles. Transformations spontanées et réaction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique. Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique. Relier la tension à vide d'une pile et Δ_G modélisant son fonctionnement. Déterminer la capacité électrique d'une pile.	C3			●	●

1 ↗ Réactivité des alcalins dans l'eau

Le sodium et le lithium sont deux métaux alcalins, situés dans la même colonne du tableau périodique.

1 - Écrire l'équation de la réaction du lithium sur l'eau avec formation d'ion Li^+ et de l'ion HO^- . On prendra un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le métal. En déduire sans « calcul » supplémentaire l'équation de la réaction du sodium sur l'eau.

2 - Calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions. Quel est du point de vue thermodynamique le métal le plus réactif sur l'eau ?

3 - Les courbes courant-potentiel à pH 7 des divers couples intervenant sont représentées figure 3. Lequel des deux métaux apparaît finalement le plus réactif ? Quel phénomène supplémentaire permet de l'expliquer ?

Couple	E° (V)
$\text{Li}_{(\text{aq})}/\text{Li}_{(\text{s})}$	-3,04
$\text{Na}_{(\text{aq})}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$	-2,71
$\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	0

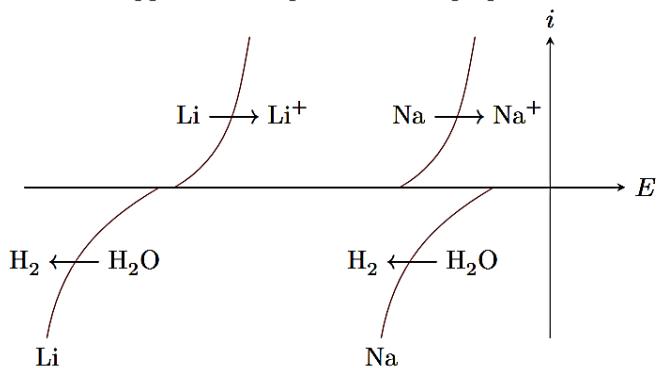


Figure 3 – Électrochimie du lithium et du sodium.

2 ↗ Mesures électrochimiques (d'après oral PT)

On étudie à l'aide d'un montage à trois électrodes une solution à pH 4 contenant du nitrate d'argent à la concentration $C_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'électrode de travail est une électrode d'argent. On reproduit une deuxième fois l'expérience en ajoutant un excès de chlorure de sodium à la concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 4. On admet que les seules espèces électroactives sont l'eau, Ag^+ et Ag.

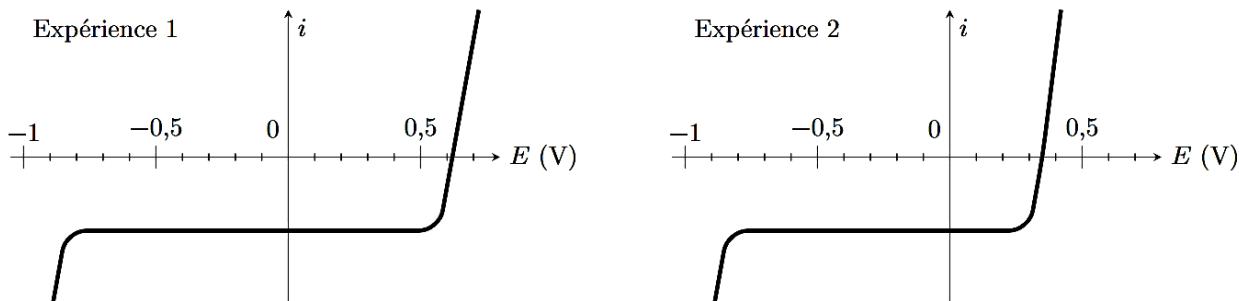


Figure 4 – Courbes intensité-potentiel enregistrées au cours de l'expérience.

1 - Identifier les processus physico-chimiques mis en jeu dans les trois domaines des courbes.

2 - Estimer $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$. S'agit-il d'un couple rapide ou lent ?

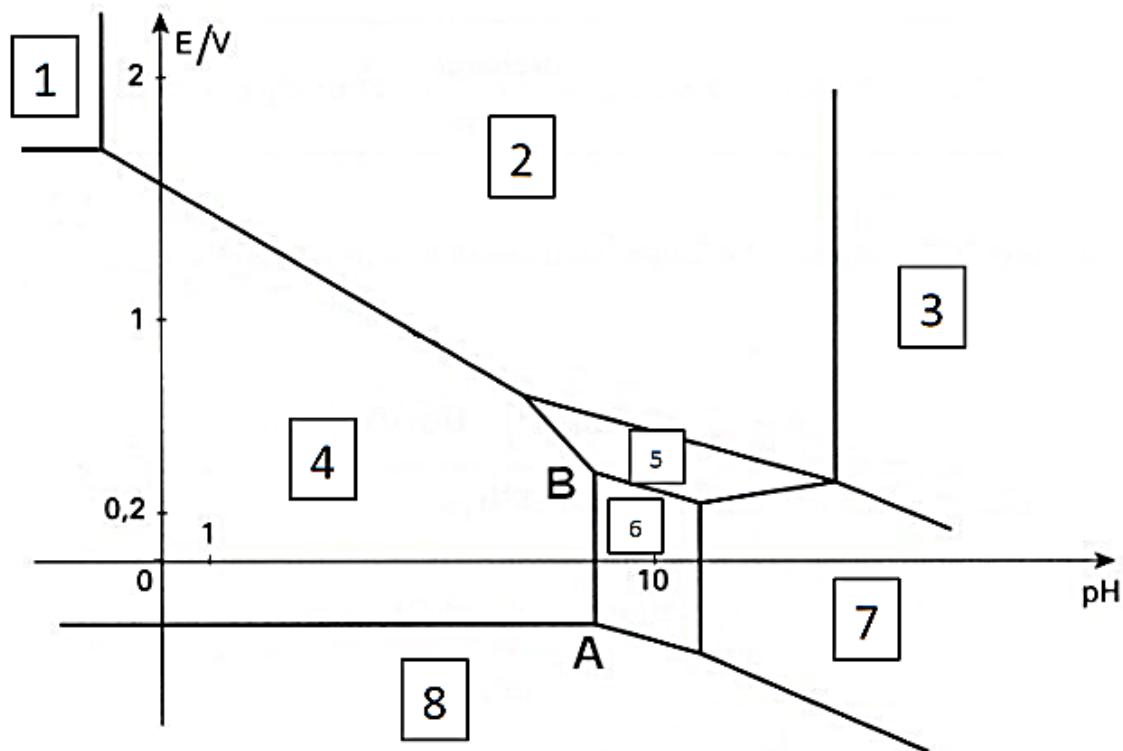
3 - Estimer $\text{p}K_s(\text{AgCl})$.

4 - Estimer la surtension du couple H^+/H_2 dans les conditions de l'expérience.

3 Accumulateur au plomb (d'après CCMP MP 2013)

C) Diagramme potentiel-pH

La figure suivante donne le diagramme potentiel-pH du plomb pour des concentrations en espèces dissoutes $c = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces présentes dans ce diagramme sont Pb , Pb^{2+} , Pb^{4+} , Pb_3O_4 , PbO_2 , PbO , PbO_3^{2-} et HPbO_2^- .



10- Affecter les espèces dans les domaines correspondants. On expliquera brièvement le raisonnement.

11- Déterminer par calcul la pente séparant les domaines 2 et 4.

12- Le segment vertical AB coupe l'axe des abscisses à $\text{pH} = 9$. Calculer la valeur du produit de solubilité correspondant.

D) Accumulateur au plomb.

L'accumulateur au plomb fait intervenir les couples $PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$ et $PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$. En pratique il est constitué de plaques de plomb spongieux et de plaques de plomb dont les alvéoles sont tapissées de PbO_2 , immergées dans une solution concentrée d'acide sulfurique (pH proche de 0). On considérera que $PbSO_{4(s)}$ est insoluble et que l'activité des ions sulfate est égale à 1.

13- Faire un schéma du montage en situation de décharge. Indiquer les demi-équations aux électrodes, l'équation bilan, le sens du courant, la cathode et l'anode.

14- A l'aide du diagramme potentiel-pH de la partie précédente, estimer les potentiels standard des couples PbO_2/Pb^{2+} et Pb^{2-}/Pb .

15- Estimer la valeur de la force électromotrice d'un accumulateur chargé, en expliquant la démarche et les hypothèses.

16- Pourquoi met-on PbO_2 sur du plomb métal ? Quel inconvénient cela peut-il présenter ? Quels phénomènes peuvent limiter la durée de vie de l'accumulateur ?

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$

Constante de Planck : $h = 6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

célérité de la lumière: $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

$Z(Pb) = 82$

$M(Pb) \approx 207 \text{ g.mol}^{-1}$

$K_s(PbI_2) = 1,3 \cdot 10^{-8}$

$K_s(PbSO_4) \approx 1 \cdot 10^{-8}$

4 La pile à hydrogène PEMFC (Polymère Exchange Membrane Fuel Cell) (d'après CCS MP 2024)

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.

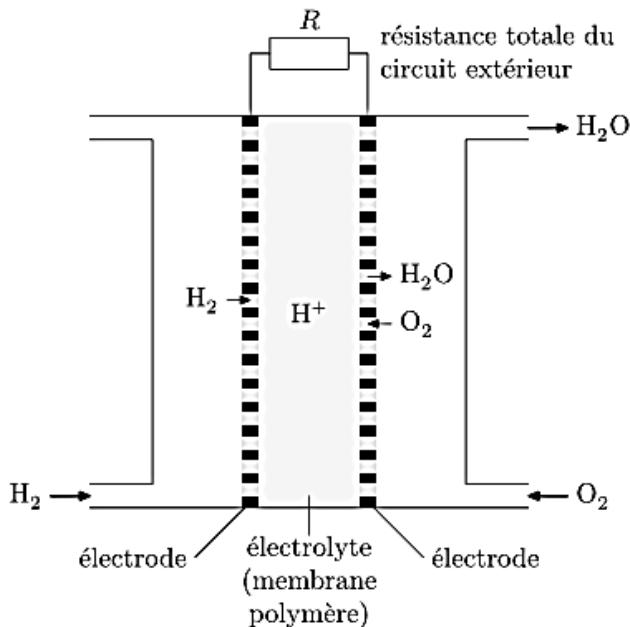
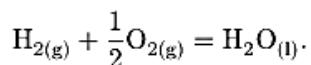


Figure 2 Schéma d'une pile à combustible

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 Δ_rH° et l'entropie standard Δ_rS° 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 $j_n = 0,45 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

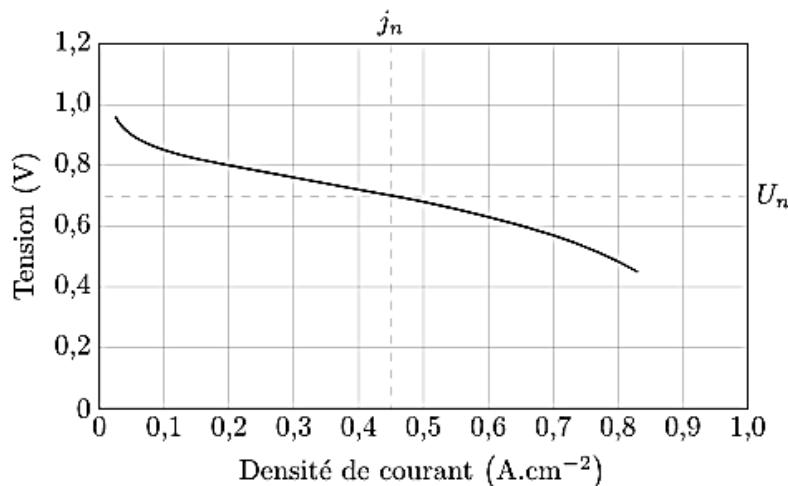


Figure 3 Courbe de polarisation

Pour le train à hydrogène Coradia iLint, son constructeur annonce une autonomie de 1000 km à une vitesse moyenne de $100 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. 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

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

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

	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	$\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-286	0	0
$S_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0,070	0,131	0,205