

DM ELECTROCHIMIE

Problème 1

On se propose d'étudier, du point de vue thermodynamique, le fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium, assimilé à une pile électrochimique réversible.

- On considère une solution à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Cd^{2+} .
- Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.
- Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_1 du couple $\text{Cd}(\text{II})/\text{Cd}(0)$.

Sur un diagramme, représenter les variations $E_1 = f(\text{pH})$ (échelle : 1 cm par unité de pH et 10 cm par volt).

- On considère une solution à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} .
- Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.

Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_2 correspondant aux couples $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Sur le diagramme précédent, représenter les variations $E_2 = f(\text{pH})$.

Un accumulateur nickel-cadmium est constitué d'une électrode de cadmium (électrode 1), d'une solution aqueuse de potasse concentrée et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (électrode 2).

Quelle est la borne positive de l'accumulateur ? Écrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.

Montrer que la f.é.m. est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à 25°C .

Placer, sur un même diagramme intensité-potentiel, les courbes correspondant aux deux électrodes. Comparer la tension de fonctionnement et la f.é.m. Commenter.

Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles réactions se produisent ? En utilisant les courbes $I(V)$, comparer la f.é.m. et la d.d.p. nécessaire pour obtenir une intensité I .

Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

Données :

Potentiels standard des couples rédox $E^0(V)$:

Ni^{2+}/Ni : $-0,25$; $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$: $+1,74$;

Cd^{2+}/Cd : $-0,40$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: $+1,23$.

Produits de solubilité :

$\text{Cd}(\text{OH})_2$: $K_{s1} = 10^{-14}$; $\text{Ni}(\text{OH})_2$: $K_{s2} = 10^{-16}$;

Problème 2

Les batteries de voiture sont des accumulateurs au plomb, c'est-à-dire des systèmes capables de fournir de l'électricité par réaction chimique (démarrage de la voiture), puis de se recharger en inversant la réaction chimique mise en jeu (lors du roulement de la voiture grâce à une conversion de l'énergie mécanique de celle-ci en énergie électrique puis chimique). Nous allons étudier le principe de fonctionnement simplifié d'un accumulateur basé sur les couples d'oxydoréduction : $E^0_{\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}} = 1,69 \text{ V}$ et $E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$ en milieu acide sulfurique concentré.

Une électrode est constituée de plomb recouverte de dioxyde de plomb, et une électrode est constituée de plomb pur. L'ensemble est immergé dans une solution d'acide sulfurique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de sulfate de plomb à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Étude de la décharge de l'accumulateur : fonctionnement en mode pile

- Donner les deux demi équations d'échange électroniques, préciser quelle électrode est l'anode, la cathode et la polarité de celles-ci.
 - Exprimer la force électromotrice de cette pile.
 - Schématiser la pile ainsi formée. Faire apparaître quelle électrode sera consommée.
2. Étude de la charge de l'accumulateur : fonctionnement en mode électrolyseur
- Reprendre les questions précédentes.

Problème 3

Les problèmes liés à l'utilisation des combustibles fossiles (épuisement à terme des réserves, libération de dioxyde de carbone) obligent nos sociétés à repenser leur futur énergétique. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables pose la question du stockage et du transport de l'énergie, et le dihydrogène se présente comme l'un des vecteurs énergétiques envisageables.

La restitution de l'énergie stockée dans la molécule de dihydrogène peut se faire par combustion (moteur à explosion, propulseur de fusée) ou par conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une pile à combustible. Nous nous proposons d'étudier quelques aspects du fonctionnement d'une telle pile à hydrogène. La pile à hydrogène représentée ci-dessous est constituée de deux électrodes de platine poreuses, séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons.