

Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction

Extrait du programme de TSI2

La partie 5.2 « Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction » se fonde sur les acquis de première année relatifs à l'étude des réactions d'oxydo-réduction et des piles, ainsi que sur la partie de thermodynamique chimique de seconde année pour relier les grandeurs thermodynamiques aux potentiels et potentiels standard.

Notions et contenus	Capacités exigibles
5.2 Étude thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction.	
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 potentiels standard 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 potentiel standard d'un couple d'oxydo-réduction à partir de données thermodynamiques.
Approche thermodynamique du 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 électrochimique et l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement. Décrire et expliquer le fonctionnement d'une pile électrochimique à partir de données sur sa constitution et de tables de potentiels standard. Déterminer une constante thermodynamique par l'étude de piles.
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile pour effectuer un bilan de matière.

Sommaire

EXTRAIT DU PROGRAMME DE TSI2.....	1
SOMMAIRE.....	2
1 ENTHALPIE LIBRE DE REACTION ET REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION	3
1.1 RAPPELS DE TSI1	3
1.2 RAPPELS DE TSI2	5
1.3 LIEN AVEC L'ENTHALPIE LIBRE DE REACTION.....	5
2 APPROCHE THERMODYNAMIQUE D'UNE PILE ELECTROCHIMIQUE	6
2.1 RAPPELS DE TSI1	6
2.2 TRAVAIL ELECTRIQUE ET ENTHALPIE LIBRE	7
2.3 EXEMPLE : PILE DANIELL.....	7
3 TP : DETERMINATION D'UNE CONSTANTE THERMODYNAMIQUE PAR L'ETUDE DE PILES	8
3.1 OBJECTIF	8
3.2 MATERIEL	8
3.3 ETUDE THEORIQUE DE LA PILE ZINC-FER	8
3.4 MANIPULATIONS.....	8
4 QUESTIONS DE COURS	10
5 EXERCICES D'APPLICATION.....	11
5.1 COMPOSES AZOTES.....	11
5.2 FORMULES DE NERNST	11
5.3 CALCUL DE POTENTIEL STANDARD	11
5.4 DISMUTATION DE L'ACIDE METHANOÏQUE	11
5.5 CALCUL DE PRODUIT DE SOLUBILITE	11
5.6 PILE ALCALINE.....	11
5.7 PILE ALCALINE.....	11
6 DM A RENDRE POUR LE 12/02/2024	12

1 Enthalpie libre de réaction et réactions d'oxydo-réduction

1.1 Rappels de TSI1

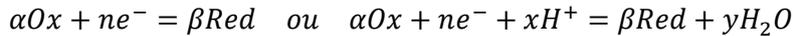
1.1.1 Couple oxydoréducteur

1.1.1.1 Définition

Un **oxydant** est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

On peut relier l'oxydant et le réducteur d'un **couple Ox/Red** par une **demi-équation électronique** :



Une **oxydation** correspond à une perte d'électrons. Une **réduction** correspond à un gain d'électrons.

1.1.1.2 Nombre d'oxydation

Le **nombre d'oxydation** (ou degré d'oxydation), *n. o.*, est une grandeur sans dimension qui permet de rendre compte de l'état d'oxydation d'un élément dans un composé chimique.

Dans un couple oxydant/réducteur :

- l'oxydant est l'espèce contenant l'élément au *n. o.* le plus élevé

- le réducteur l'espèce contenant l'élément au *n. o.* le plus faible.

Une oxydation correspond à une perte d'électron(s), donc à une augmentation du *n. o.*

Remarques : règles de calcul

Corps simple (CS) : *n. o.* (X dans CS) = 0

Ion monoatomique : *n. o.* (X dans X^{n+}) = n

Molécule polyatomique (ou ion) : *n. o.* (X dans XY^{n+}) + *n. o.* (Y dans XY^{n+}) = n

Cas particuliers : *n. o.* (H) = +I et *n. o.* (O) = -II

1.1.1.3 Potentiel d'un couple

Un conducteur électrique plongeant dans une solution électrolytique d'un couple d'oxydo-réduction acquiert un potentiel appelé **potentiel d'électrode**, égal au potentiel d'oxydo-réduction du couple.

Le **potentiel standard** d'oxydo-réduction d'un couple Ox/Red, noté E^0 , est la valeur prise par le potentiel d'oxydo-réduction du couple quand les constituants sont dans leur état standard.

On choisit comme référence le couple $H^+/H_{2(g)}$ dans les conditions ($pH = 0$, $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$) de **l'électrode standard à hydrogène** (ESH). Les constituants sont dans leur état standard et par convention, à toute température :

$$E_{ESH} = E_{H^+/H_2}^0 = 0,000 \text{ V}$$

Relation de Nernst :

On considère la demi-équation : $\alpha Ox + ne^- = \beta Red$

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction $E_{Ox/Red}$ du couple Ox/Red est donnée :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta}$$

De même pour : $\alpha Ox + ne^- + xH^+ \rightleftharpoons \beta Red + yH_2O$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^x}{(a_{Red})^\beta}$$

Avec : $F = 96500 \text{ C. mol}^{-1}$ la constante de Faraday, n le nombre d'électrons échangés

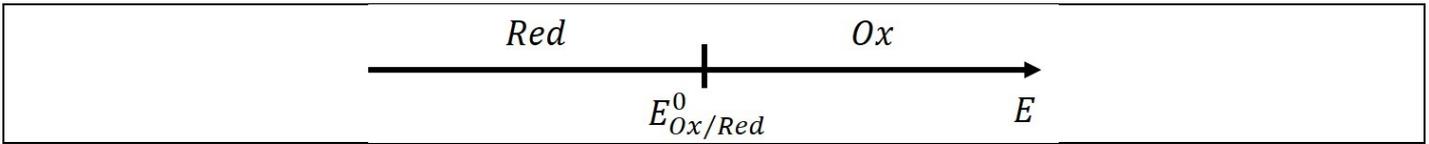
Remarque :

A 25°C, $\frac{RT}{F} \ln(10) \approx 0,06$, on peut réécrire les relations :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{Ox})^\alpha}{(a_{Red})^\beta} \quad \text{ou} \quad E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{(a_{Ox})^\alpha (a_{H^+})^x}{(a_{Red})^\beta}$$

1.1.1.4 Diagramme de prédominance

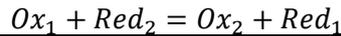
On peut retrouver la prédominance de l'espèce oxydante ou réductrice d'un couple en traçant son diagramme de prédominance :



1.1.2 Réactions d'oxydoréduction

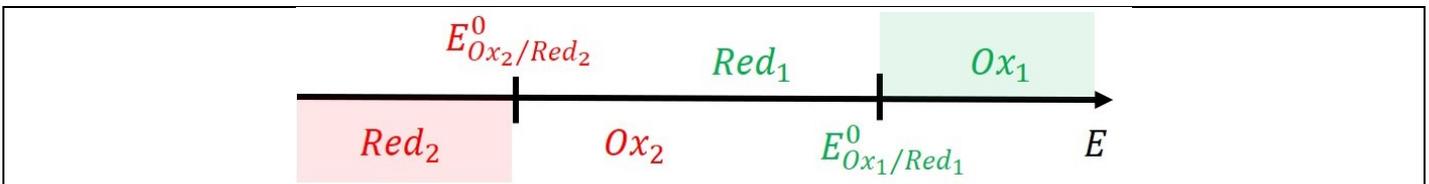
1.1.2.1 Définition

Une **réaction d'oxydoréduction** est un transfert d'électrons entre l'oxydant d'un couple Ox_1/Red_1 et le réducteur d'un autre couple Ox_2/Red_2 , tel que :



1.1.2.2 Prédiction d'une réaction d'oxydoréduction

On peut déterminer le sens de cette réaction d'oxydoréduction en plaçant les couples sur un même diagramme.



La superposition des diagrammes de prédominance montre qu'il n'est pas possible de trouver un domaine de stabilité commun aux espèces Ox_1 et Red_2 , donc elles réagissent entre elles pour donner les deux espèces qui peuvent coexister : Ox_2 et Red_1 .

1.1.2.3 Constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction

Propriété :

A l'équilibre, les potentiels des couples d'oxydo-réduction en solution sont égaux.

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$$

Remarque :

Il est alors possible de retrouver l'expression de la constante d'équilibre K^0 à partir des potentiels standards.

$$Ox_1 + ne^- = Red_1 \Rightarrow E_{Ox_1/Red_1} = E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$

$$Ox_2 + ne^- = Red_2 \Rightarrow E_{Ox_2/Red_2} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

A l'équilibre : $E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_2/Red_2}$

$$E^0_{Ox_1/Red_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1,eq}}{a_{Red_1,eq}} = E^0_{Ox_2/Red_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_2,eq}}{a_{Red_2,eq}}$$

$$E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2} = \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{a_{Ox_2,eq}}{a_{Red_2,eq}} - \ln \frac{a_{Ox_1,eq}}{a_{Red_1,eq}} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{Ox_2} a_{Red_1}}{a_{Red_2} a_{Ox_1}} \right)_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln K^0$$

$$K^0 = e^{\frac{nF(E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2})}{RT}}$$

On note alors que plus $E^0_{Ox_1/Red_1} - E^0_{Ox_2/Red_2}$ est grand, plus la constante d'équilibre sera grande.

1.2 Rappels de TSI2

1.2.1 Enthalpie libre de réaction

Définition : Enthalpie libre de réaction ($J \cdot mol^{-1}$)

$$\Delta_r G(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P} = \sum_{i=1}^N \nu_i G_{m,i}(T, P) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i(T, P)$$

Remarques :

Si les constituants sont pris dans leur état standard :

$$\Delta_r G^0(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P^0} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i^0(T)$$

1.2.2 Réaction isobare et isotherme

Critère d'évolution spontanée :

$$-\Delta_r G \cdot d\xi > 0$$

Remarque :

Lorsqu'un système siège d'une réaction chimique est en **équilibre chimique** :

$$\Delta_r G = 0$$

1.2.3 Lien avec la constante d'équilibre

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) \text{ avec } \Delta_r G^0(T) = -RT \ln K^0(T)$$

Remarques :

On retrouve bien à l'équilibre chimique : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{K^0}{K^0} \right) = 0$

Si $Q_r < K^0$, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) < 0$, donc : $d\xi > 0$, évolution dans le sens 1 (\rightarrow)

Si $Q_r > K^0$, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right) > 0$, donc : $d\xi < 0$, évolution dans le sens 2 (\leftarrow)

2 Approche thermodynamique d'une pile électrochimique

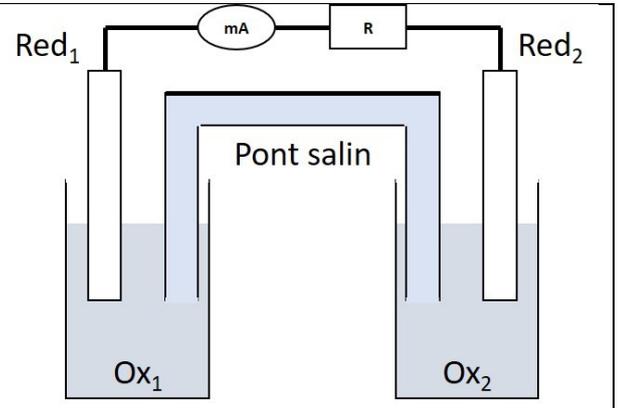
2.1 Rappels de TSI1

2.1.1 Définitions et description

Définitions :

Une **demi-pile** est constituée par les deux espèces Ox et Red d'un couple redox et un électrolyte en contact avec un conducteur.

Une **pile** est constituée par 2 demi-piles reliées par un pont salin (ou paroi poreuse) qui permet le passage du courant entre les deux demi-piles.



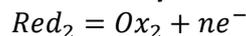
2.1.2 Electrodes

Dans une pile c'est la réaction spontanée entre les deux couples d'oxydo-réduction qui se produit.

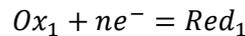
Par exemple : $Ox_1 + Red_2 = Ox_2 + Red_1$

Définitions :

L'**anode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction d'oxydation** (correspond au pôle \ominus pour une pile).



La **cathode** est l'électrode à laquelle se produit la **réaction de réduction** (correspond au pôle \oplus pour une pile).



Remarques :

La circulation du courant est assurée par les électrons dans les conducteurs électroniques du circuit (électrode, ampèremètre, fil) et les ions dans les conducteurs ioniques.

Le courant circule du pôle \oplus de la pile vers le pôle \ominus de la pile dans le circuit extérieur.

Définition :

La **tension à vide** (ou force électromotrice), e_{vide} , est la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque le courant délivrée par la pile est nulle (circuit ouvert) :

$$e_{vide} = E^{\oplus} - E^{\ominus} > 0$$

Où : E^{\oplus} est le potentiel de la cathode et E^{\ominus} le potentiel de l'anode

Remarque :

Dans notre exemple, on a donc : $e = E_{Ox_1/Red_1} - E_{Ox_2/Red_2}$

A l'équilibre : $E^{\oplus} = E^{\ominus}$

2.1.3 Capacité d'une pile

Définition :

La capacité d'une pile correspond à la quantité d'électricité (charge en coulomb) qui a circulé dans le circuit extérieur entre le début de fonctionnement de la pile et son équilibre chimique.

$$Q = I\Delta t = n\xi_f F$$

Avec : I le courant moyen et ξ_f l'avancement final de la réaction

Remarque :

Pour un avancement élémentaire, on a alors : $dq = Idt = nFd\xi$

2.3 Exemple : Pile Daniell

2.3.1 Données à 25 °C

Potentiels standards : $-E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 V$
 $-E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 V$

2.3.2 Description

La pile Daniell est constituée de deux compartiments reliés par un pont salin.

Dans le premier compartiment de volume $V = 100 mL$, une plaque de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc (Zn^{2+}, SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$.

Dans le second compartiment de volume $V = 100 mL$, une plaque de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre (Cu^{2+}, SO_4^{2-}) à la concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$.

Les deux compartiments sont reliés par un pont salin au permanganate de potassium (K^+, MnO_4^-).

On a donc la représentation conventionnelle suivante :



On relie la plaque de cuivre et la plaque de zinc par un fil. On note alors les observations suivantes :

- un courant électrique, i , apparaît dans le fil reliant les deux plaques ;
- du cuivre métallique se dépose sur la plaque de cuivre ;
- la plaque de zinc est attaquée et se dissout progressivement en solution (cf *anode sacrificielle* en zinc pour protéger la coque en fer des bateaux) ;
- à l'aide d'un voltmètre, on vérifie qu'il existe une différence de potentiel entre les deux compartiments ;
- lorsque la pile débite, la différence de potentiel entre les deux compartiments diminue.

Potentiels standards (à 25°C) : $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 V$ $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34 V$

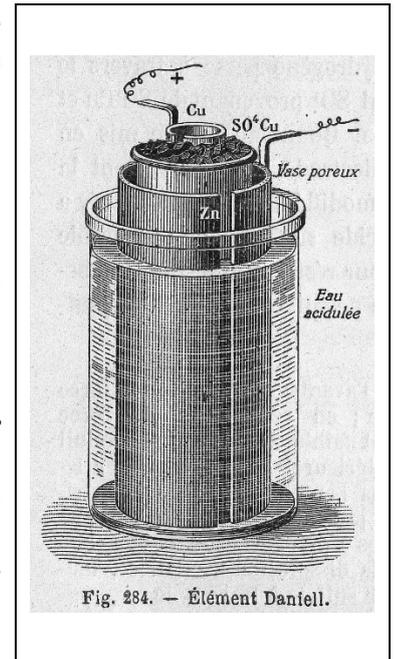
- 1) Faire un schéma de la pile en représentant en particulier, le sens du courant, des électrons, dans le circuit et des ions dans le pont salin. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma précédent, en ajoutant les pôles \oplus ou \ominus . On expliquera son raisonnement.
- 2) Pour chacun des couples oxydoréducteurs, écrire la demi-équation électronique et la relation de Nernst qui correspond. On appellera : $E_{Zn^{2+}/Zn}$, le potentiel de l'électrode de zinc et $E_{Cu^{2+}/Cu}$, le potentiel de l'électrode de cuivre.
- 3) Donner la réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement de la pile.

2.3.3 Etude thermodynamique

- 4) Déterminer la valeur de la tension à vide de la pile, e_{vide} . La comparer à sa valeur standard, e_{vide}^0 . Commenter.
- 5) En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction, $\Delta_r G^0$, puis de la constante d'équilibre K^0 . Conclure.
- 6) Que vaut le quotient de réaction, Q_r ? Justifier alors la réaction choisie pour modéliser le fonctionnement de la pile.

2.3.4 Bilan de matière et énergie

- 7) Réaliser un tableau d'avancement de la réaction. En déduire les quantités de matières à l'équilibre.
- 8) En déduire la capacité de la pile, Q , en Coulomb, puis en mA.h. En déduire l'énergie électrique récupérée, W_{recup} .



3 TP : Détermination d'une constante thermodynamique par l'étude de piles

3.1 Objectif

Le but de ce TP est de mesurer une constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement d'une pile électrochimique.

3.2 Matériel

Solutions	Matériel
Sulfate de zinc (Zn^{2+}, SO_4^{2-}) à $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	Papier filtre
Hexacyanoferrate (II) de potassium ($4K^+, [Fe(CN)_6]^{4-}$) à $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Pince à linge
Hexacyanoferrate (III) de potassium ($3K^+, [Fe(CN)_6]^{3-}$) à $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	Thermomètre électronique
Electrodes	Béchers (2) de 250 mL
Electrode de zinc	Multimètre
Electrode de platine	Bain marie
	Ordinateur portable

3.3 Etude théorique de la pile Zinc-Fer

On étudie la pile zinc-fer suivante :



Potentiels standards (à 25°C) : $-E_{Zn}^0 = -0,76 \text{ V}$ $-E_{Fe}^0 = 0,35 \text{ V}$

- 1) Faire un schéma de la pile en représentant en particulier, le sens du courant, des électrons, dans le circuit et des ions dans le pont salin. Identifier l'anode et la cathode sur le schéma précédent, en ajoutant les pôles \oplus ou \ominus .
- 2) Pour chacun des couples oxydoréducteurs, écrire la demi-équations électronique et la relation de Nernst qui correspond pour une température T . On appellera : E_{Zn} , le potentiel de l'électrode de zinc et E_{Pt} , le potentiel de l'électrode de platine.
- 3) Ecrire la réaction d'oxydoréduction modélisant le fonctionnement de la pile.
- 4) Exprimer la tension à vide e_{vide} de la pile en fonction des potentiels standards. Comment peut-on la relier à l'enthalpie standard de la réaction à la température T ?
- 5) Exprimer alors la constante d'équilibre $K^0(T)$ de la réaction en fonction de la tension à vide.

3.4 Manipulations

3.4.1 A une température T_0

- 6) Réaliser la pile en utilisant le matériel à votre disposition. A l'aide du voltmètre à disposition, vérifier quelles demi-piles correspondent aux pôles positif et négatif.
- 7) Relever la valeur de la température des solutions, T_0 . Déterminer alors la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0(T_0)$ de la réaction à T_0 et la constante d'équilibre $K^0(T_0)$.
- 8) Proposer une valeur pour l'incertitude-type sur la température $u(T)$ et sur la tension à vide $u(e_{mes})$.

3.4.2 Etude thermique de la pile

La même pile que précédemment a été réalisée dans un bain marie. On relève la valeur de la tension à vide $e_{mes}(T)$ à l'aide du voltmètre tous les 5°C environ de la température ambiante T_0 jusqu'à $T_{fin} = 70^\circ C$.

- 9) A l'aide du programme python disponible au lien ci-dessous, déterminer l'évolution de $\Delta_r G^0(T)$.
<https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/2569-1334965>
- 10) Les incertitudes-types choisies précédemment sont-elles adaptées à cette nouvelle manipulation ? Proposer des valeurs cohérentes pour ces incertitudes-types.
- 11) Un modèle affine a été choisi pour l'ajustement de $\Delta_r G^0$ à la température T . Justifier ce choix.
- 12) Compléter le programme pour déterminer les valeurs mesurées de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Exprimer leurs valeurs accompagnées de leur incertitude-type.

13) Déterminer par un programme l'évolution de la constante d'équilibre de la réaction $K^0(T)$.

3.4.3 Etude électrique de la pile

Le comportement électrique de la pile est modélisé par la relation :

$$U = e_{vide} - rI$$

Avec U la tension aux bornes de la pile, I l'intensité du courant électrique qu'elle débite et r sa résistance interne.

14) Proposer un protocole expérimental permettant d'évaluer rapidement la valeur de la résistance interne de la pile.

15) Mettre en oeuvre le protocole proposé et commenter la valeur de r obtenue.

16) Proposer un protocole permettant de valider le modèle électrique de la pile et si vous avez le temps le mettre en oeuvre.

4 Questions de cours

- 1) Citer la relation entre l'enthalpie libre de réaction et les potentiels des couples mis en jeu dans une réaction d'oxydo-réduction. Et pour les grandeurs standard ?
- 2) Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels standards des couples mis en jeu.
- 3) Etablir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
- 4) Relier la tension à vide d'une pile électrochimique à l'enthalpie libre de la réaction modélisant son fonctionnement.
- 5) Relier la tension à vide au travail électrique d'une pile.

5 Exercices d'application

5.1 Composés azotés

- Placer sur une échelle des no les divers composés : N_2 diazote ; NH_3 ammoniac ; NO monoxyde d'azote ; NO_2 dioxyde d'azote ; HNO_2 acide nitreux ($pK_A = 3,2$) ; NO_2^- ion nitrite ; HNO_3 acide nitrique ($pK_A < 0$) ; NO_3^- ion nitrate.
- Ecrire les demi-équations électroniques, puis l'équation redox, correspondant à la dismutation de HNO_2 en NO et NO_3^- .

5.2 Formules de Nernst

Appliquer la formule de Nernst (à 25°C) aux couples redox suivants :

- $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$
- IO_3^-/I^-
- $Fe(OH)_3_{(s)}/Fe^{2+}$
- $HClO/Cl_{2(g)}$

5.3 Calcul de potentiel standard

On considère le couple MnO_4^-/Mn^{2+} .

Calculer le potentiel standard de ce couple, sachant que :

$$E_1^0(MnO_4^-/MnO_{2(s)}) = 1,70 \text{ V et } E_2^0(MnO_{2(s)}/Mn^{2+}) = 1,23 \text{ V}$$

5.4 Dismutation de l'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque $HCOOH$ en solution aqueuse peut être réduit en méthanal $HCHO$ ou oxydé en $CO_{2(aq)}$.

On donne : $E_1^0(HCOOH/HCHO) = 0,056 \text{ V}$ et $E_2^0(CO_{2(aq)}/HCOOH) = -0,156 \text{ V}$

Calculer la constante d'équilibre de la dismutation de l'acide méthanoïque.

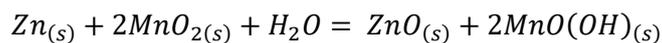
5.5 Calcul de produit de solubilité

Calculer le potentiel standard E_2^0 du couple $AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$ à partir du potentiel standard E_1^0 du couple $Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$ et du produit de solubilité de $AgCl_{(s)}$.

Données à 25°C : $E_1^0 = 0,80 \text{ V}$ et $pK_S = 9,7$

5.6 Pile alcaline

On considère une pile alcaline dont l'équation de la réaction de fonctionnement est la suivante :



La capacité de la pile est de : $Q = 2,9 \cdot 10^4 \text{ C}$

Calculer les quantités de matières de zinc et de dioxyde de manganèse qui sont consommées lorsque cette pile se décharge complètement.

5.7 Pile alcaline

On considère la pile suivante : $\ominus Zn_{(s)} \mid ZnO_{(s)} \mid KOH_{(aq)} \mid Ag_2O_{(s)} \mid Ag_{(s)} \oplus$

1) Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des électrons, des ions et donner les équations aux électrodes.

2) Montrer que la mesure de sa tension à vide e_{vide} se ramène à sa tension à vide standard e_{vide}^0 .

3) A l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$ et $\Delta_r G^0$ à 298 K, puis $\Delta_r G^0$ dans le modèle d'Ellingham.

4) En déduire e_{vide}^0 et le coefficient de température de la pile $k = de_{vide}^0/dT$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Données : à 25°C

	$Ag_{(s)}$	$Ag_2O_{(s)}$	$Zn_{(s)}$	$ZnO_{(s)}$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-30,6	0	-348,1
$S^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	42,7	121,7	41,6	43,9

6 DM à rendre pour le 12/02/2024

Aujourd'hui, la plupart des équipements électroniques nomades (ordinateurs, téléphones portables, appareils photo...) sont équipés de batteries lithium-ion, mises en lumière à l'occasion de l'attribution du Prix Nobel de chimie en octobre 2019.

Les premières batteries au lithium utilisaient ce métal sous forme solide. Le problème avec cette technologie est la formation d'excroissances de lithium, appelées dendrites, qui entraînent une dégradation de l'isolation entre l'anode et la cathode, pouvant aller jusqu'à l'apparition de courts-circuits donc de surchauffes, voire d'explosions.

Utiliser le lithium sous forme d'ions, s'intercalant au sein d'électrodes constituées d'autres matériaux, a été l'idée fondatrice de la grande famille des batteries lithium-ion au début des années 1990.

6.1.1 Équation-bilan de fonctionnement

Le numéro atomique du lithium est $Z = 3$.

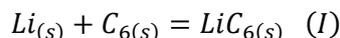
1) Où se situe-t-il dans la classification périodique des éléments chimiques ? L'ion lithium le plus stable est Li^+ . Justifier.

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible d'ions lithium entre une électrode négative carbonée et une électrode positive constituée le plus souvent d'un oxyde de métal de transition. Dans le cas du cobalt Co , l'oxyde a pour formule CoO_2 .

Lors de la charge de la batterie, la réaction électrochimique qui se produit à l'électrode négative est la réduction des ions lithium Li^+ , s'accompagnant de l'insertion d'un atome de lithium dans la structure graphite de formule C_6 .

2) Écrire la demi-équation rédox de réduction des ions lithium, notée (R).

L'équation traduisant l'insertion de l'atome de lithium dans la structure carbonée est la suivante :



3) En déduire la demi-équation rédox qui a lieu à l'électrode négative, notée ($R + I$).

À l'électrode positive, le cristal d'oxyde de cobalt lithié de formule $LiCoO_2$ se dissocie pour donner des ions lithium Li^+ , ainsi que le cristal d'oxyde de cobalt CoO_2 .

4) De la même manière que pour l'électrode négative, écrire la demi-équation rédox ayant lieu à l'électrode positive, notée (O).

5) Finalement, écrire l'équation rédox traduisant le fonctionnement de la batterie.

6.1.2 Masse de la batterie

La question 5 a permis de mettre en évidence l'échange d'un électron entre les deux couples redox en présence.

6) Déterminer la charge électrique maximale Q_{max} , en Coulomb, transférée par gramme d'ions lithium.

7) En vous aidant des données, déterminer la masse d'ions lithium, m_{ion} , dans une batterie de téléphone portable.

8) Déterminer, en $W.h$, l'énergie de la batterie, W , d'un téléphone portable à 25°C.

9) En déduire la masse de la batterie, $m_{batterie}$. Ce résultat vous semble-t-il plausible ?

6.1.3 Rendement

On étudie la décharge de la batterie : le dispositif se comporte comme une pile.

10) Faire un schéma de la batterie. On fera apparaître le sens de déplacement des électrons dans le circuit électronique.

11) Déterminer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ (25°C) de la réaction de décharge de la batterie à 25°C.

12) Déduire de la Figure 1 donnant l'évolution de la tension à vide e_{vide} de la pile en fonction de la température, l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^0$.

13) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de la réaction de décharge.

On définit le rendement de la pile par le rapport du travail électrique sur l'énergie chimique, représentée par la variation d'enthalpie, ΔH .

14) Montrer que dans le cas d'une transformation réversible, isobare et isotherme, le travail électrique de la pile W_{elec} s'identifie à la variation d'enthalpie libre, ΔG .

15) Déterminer la valeur du rendement, η , pour la pile lithium-ion.

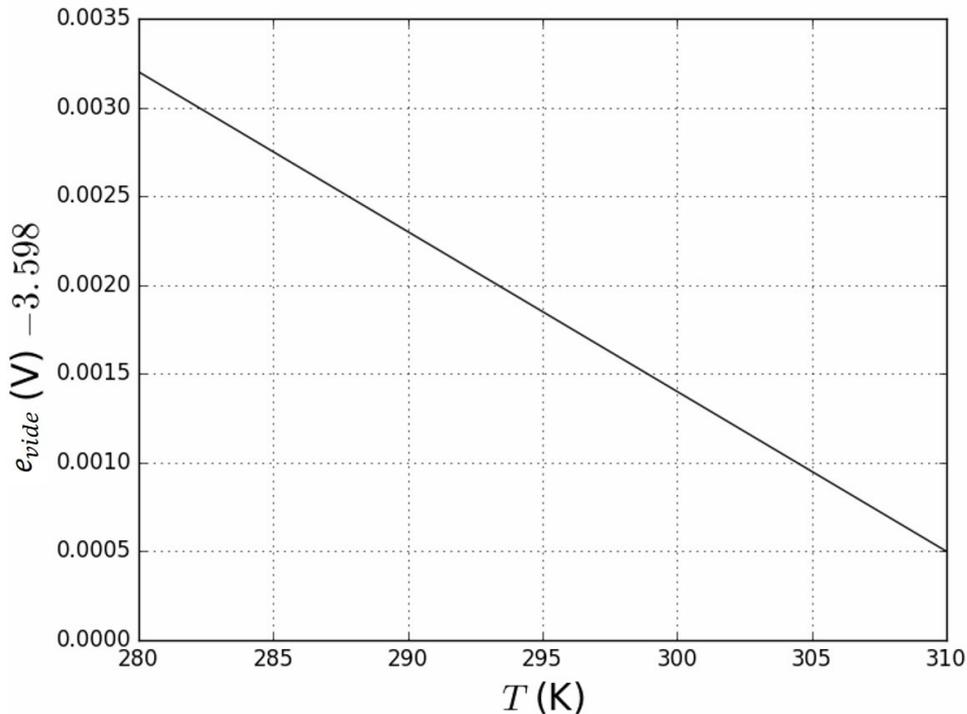


Figure 1. Variation de la tension à vide de la pile Li-ion avec la température. e_{vide} à une température donnée est obtenu en ajoutant +3,598 V à la Valeur lue sur l'axe des ordonnées.

6.1.4 Caractéristiques de l'électrolyte

L'électrolyte de la pile Li-ion est un liquide qui baigne l'espace inter-électrodes. C'est un solvant organique contenant des sels fluorés de lithium. Hautement inflammable et toxique, il a surtout l'inconvénient d'être instable. Qu'un échauffement le porte au-delà de 100°C et voilà qu'y démarre une cascade de réactions chimiques exothermiques. Généralement, l'électrolyte est le sel $LiPF_6$ dissous dans un solvant organique aprotique car le lithium est détruit par tout solvant protique.

16) Qu'est-ce qu'un solvant protique ? Donner un exemple.

Certaines personnes proposent de frotter la batterie pendant plusieurs minutes entre leurs mains pour la recharger.

17) Que pensez-vous de la méthode proposée en termes de cinétique chimique ?

18) Que pensez-vous de cette méthode en termes de thermochimie, sachant que la réaction de décharge de la batterie est exothermique ?

Données

Constantes chimiques :Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ Nombre d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Masse molaire :Masse molaire du lithium : $M_{Li} = 6,941 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Caractéristiques de la batterie Li-ion d'un téléphone portable usuel :Capacité : $Cap = 2675 \text{ mA} \cdot \text{h}$ Energie massique : $W_{mass} = 200 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ de batterieTension à vide à 25°C : $e_{vide} = 3,6 \text{ V}$ Loi d'Arrhenius :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Avec : - k : la constante de vitesse- E_a : l'énergie d'activationRelation de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Avec : - K^0 : la constante d'équilibre

Aide aux applications numériques

$\frac{9,650}{6,941} = 1,390$	$2,675 \times 3,600 = 9,630$	$\frac{2,675}{3,600} = 0,743$
$\frac{9,630}{1,390} = 6,928$	$3,6 \times 9,630 = 34,67$	$\frac{3,467}{3,600} = 9,630$
$\frac{9,630}{2,00} = 4,82$	$9,650 \times 3,6 = 34,7$	$9,650 \times 9 = 87$