

guy TD 26 exercice 1

1)

un homme consomme 1,6L de O₂ par minute

(\Rightarrow) $6,4 \text{ L (de l/min pour 4 personnes)} = 4 \times \frac{PV}{RT} = 4 \times \frac{10^5 \times 1,6 \times 10^{-3}}{8,31 \times 293}$

(\Rightarrow) Sait 263 mmol (min) 10

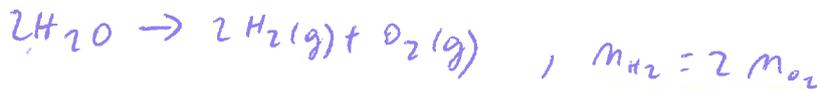
(\Rightarrow) $6,4 \times 60 \times 24 \times 182 = 1,7 \times 10^6 \text{ L / 182 jours}$
 $= 1,7 \times 10^3 \text{ m}^3 / 182 \text{ j}$
 de O₂

En supposant que O₂ est un gaz parfait :

$$PV = nRT \Leftrightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

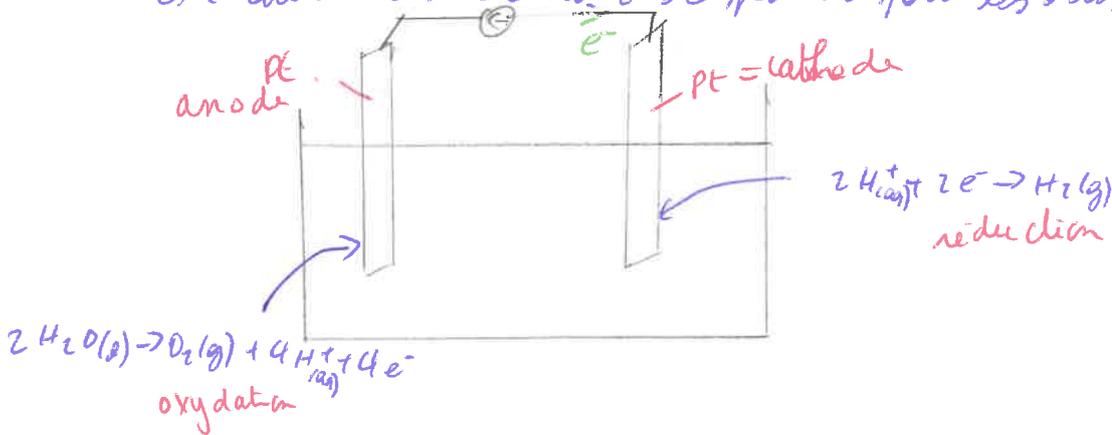
$$= \frac{10^5 \times 1,6 \times 10^{-3}}{8,31 \times (273+20)}$$

$n_{O_2} = 7,10 \times 10^4 \text{ mol de O}_2$



$n_{H_2} = 1,4 \times 10^5 \text{ mol}$

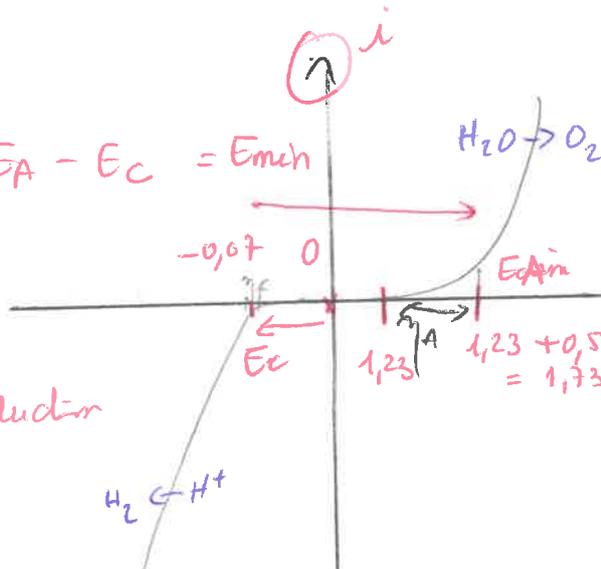
2) Afin de produire avec le moins d'énergie, il faut que les surtensions soient les plus petites possible (en valeur absolue). On choisira l'électrode de platine pour les deux électrodes.



3)

$$1,73 + 0,07 = E_A - E_C = E_{mh} = 1,80V$$

$i < 0$ réduction

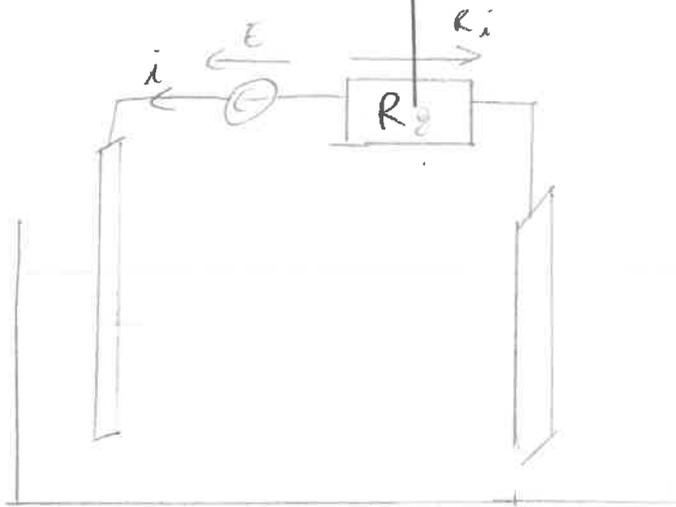


$i > 0$ oxydation

→ ? E (V)

Determiner les potentiels d'équilibre.
En dehors d'indications de concentration on prend $E_{eq} \approx E^0$.

4)



erreur dans le schéma!

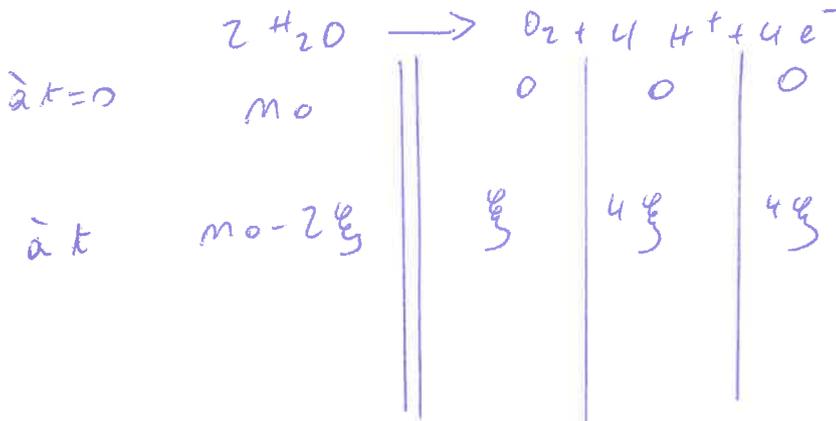
$$E = 3,80$$

$$R_g = 50 \Omega$$

Par loi des mailles:

$$E = R_g i \Rightarrow i = \frac{E}{R_g} = \frac{3,8}{50}$$

$$i = 76 \text{ mA}$$



$$\bar{i} = \frac{dq}{dt} = nF \frac{d\xi}{dt}$$

$$\Rightarrow \bar{i} = nF \frac{\xi}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{i \Delta t}{nF} = \frac{76 \times 10^{-3} \times 60}{4 \times 36,5 \times 10^3}$$

$$= 6,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \approx 26 \text{ mmol}$$

produit en une minute
cette production est trop faible.
pourquoi faire!

mon! il faut multiplier les opérateurs et les cellules.

Il faut prendre un autre générateur.

On voit que ξ est proportionnelle à i et E et on veut que $\xi = 26 \text{ mmol}$.

$$\xi = \frac{E \Delta t}{R_g nF} \Rightarrow E = \frac{\xi}{\Delta t} \times R_g nF = \frac{26 \times 10^{-3}}{60} \times 50 \times 4 \times 36,5 \times 10^3$$

$$E = 8,4 \times 10^3 \text{ V}$$

949

T D 26 exercice 1.

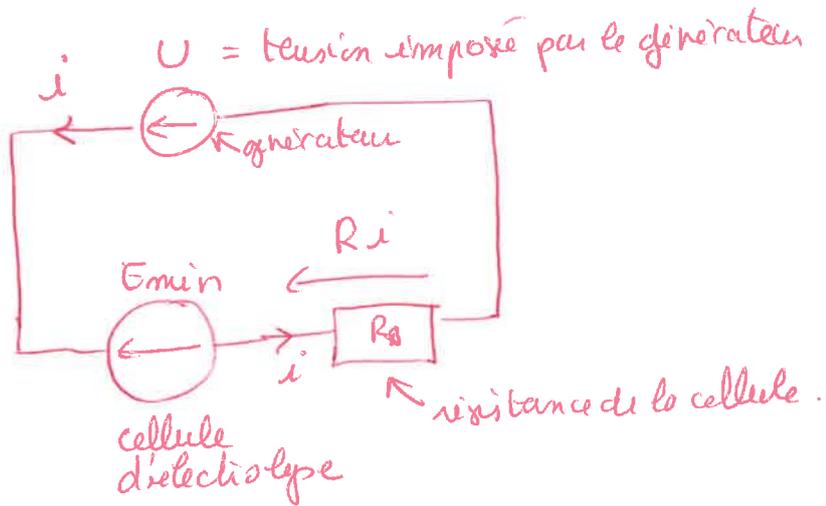
4) Par la loi d'ohm:

$$P_{\min} = U^2 = \frac{U^2}{R} = \frac{(8,4 \times 10^3)^2}{50} = \boxed{1,4 \text{ MW} = P_{\min}}$$

$$E_{\min} = P_{\min} \times t = 1,4 \times 10^6 \times (3600 \times 24 \times 182)$$

$$\boxed{E_{\min} = 2,12 \times 10^{13} \text{ J}}$$

Schéma circuit



$$U = E_{\min} + R_i i$$

$$i = \frac{3,8 - 1,8}{50} = \underline{\underline{0,04 \text{ A}}}$$

* puissance du générateur = $3,8 \times 0,04 = \underline{\underline{0,152 \text{ W}}}$

* pour assurer la respiration des 4 lions, il faut produire $0,263 \text{ mol de } O_2 / \text{min}$, il faut donc utiliser $\frac{0,263}{6,2 \times 10^{-6}} \approx 42400$ générateurs.

$$P_{\text{totale}} = 0,152 \times 42400 = 6,4 \text{ kW}$$

$$E = P_{\text{totale}} \times \Delta t = 6,5 \times 10^3 \times \underbrace{182 \times 24 \times 3600}_{6 \text{ mois}} = \underline{\underline{110 \text{ GJ}}}$$

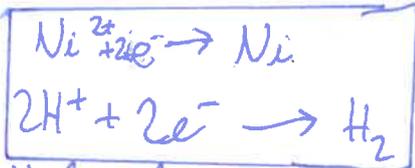
TD 26 - Exercice II - groupe 1.

1) Les réactions d'oxydation pouvant se produire à l'anode sont :



| E° | | |
|------------------------------------|-------|--|
| O_2 | 1,23 | <u>H_2O</u> |
| <u>H^+</u> | 0 | H_2 |
| <u>Ni^{2+}</u> | -0,23 | Ni |
| Fe^{2+} | -0,44 | <u>Fe</u> |

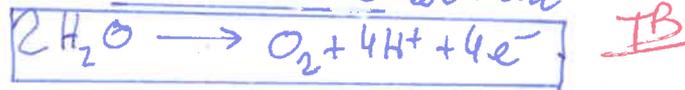
Les réactions de réduction pouvant se produire à la cathode sont :



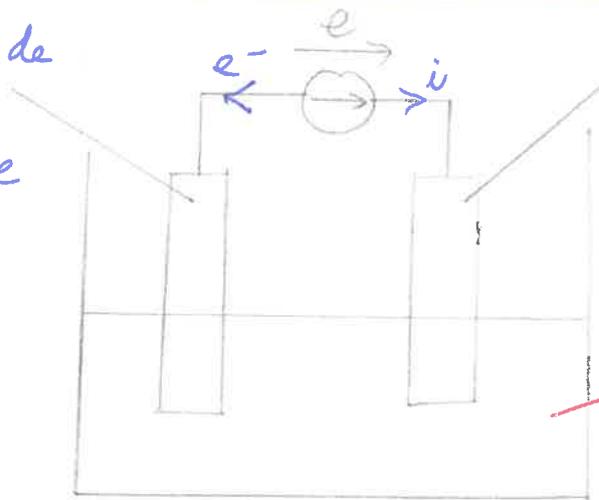
N'hésitez pas à tracer le diagramme $i(E)$ pour justifier clairement vos réponses.

Comme l'objectif est de récupérer l'électrode de fer perdue accidentellement, la réaction $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ doit nécessairement se produire à cette électrode de fer. Donc l'électrode de fer est la cathode et l'électrode de platine est l'anode.

Comme il n'y a pas de fer à l'électrode de platine, la seule réaction pouvant se produire à l'anode est donc :



2) électrode de fer = cathode



électrode de platine = anode



3) Calculons les potentiels d'équilibre des différents couples mis en jeu dans les réactions d'oxydoréduction possibles :

* Pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$:

Avec la loi de Nernst :

$$E_{\text{eq}, \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} + 0,06 \log \left(\frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \frac{a_{\text{H}^+}^4}{1} \right)$$

où $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

et $a_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_0} = 1$

et $a_{\text{H}^+} = \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ}$

d'où: $E_{\text{eq } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - 0,06 \text{ pH}$

donc $E_{\text{eq } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 - 0,06 \times 5$

$E_{\text{eq } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0,93 \text{ V}$

* Pour le couple Ni^{2+}/Ni :

$E_{\text{eq } \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{c^\circ \cdot a_{\text{Ni}^{2+}}}} \right)$ avec $a_{\text{Ni}, \text{S}} = 1$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

donc $E_{\text{eq } \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E^\circ_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 \text{ V}$

* Enfin, pour le couple H^+/H_2 :

$E_{\text{eq } \text{H}^+/\text{H}_2} = E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ \cdot a_{\text{H}_2}} \right)$ avec $a_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 1$.

$= -0,06 \text{ pH}$

$= -0,06 \times 5$

$E_{\text{eq } \text{H}^+/\text{H}_2} = -0,30 \text{ V}$

~~Le potentiel~~ ^{la tension} minimale pour que la réaction ait lieu est donc:

$E_{\text{min}} = E_{\text{min anode}} - E_{\text{max cathode}}$

$= E_{\text{eq } \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{eq } \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$ ↗ mais on prend cette valeur car on veut $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$

$= 0,93 - (-0,23)$

et non $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$

$E_{\text{min}} = 1,16 \text{ V}$

4) U_{H} correspond à la ^{tension} surtension nécessaire pour que la tension soit strictement supérieure à la différence des potentiels de démarrage à l'anode et à la cathode. Elle est donc nécessaire pour que la réaction ait bien lieu.

La tension délivrée par le générateur est alors:

$E = E_{\text{min}} + \eta_A - \eta_C + U_{\text{H}}$

$= 1,16 + 0,6 - (-0,1) + 0,15$

donc $E = 2,01 \text{ V}$

5) Dressons un tableau d'avancement pour la réaction de réduction des ions Ni^{2+} , en notant φ l'avancement de la réaction à l'instant t .

| | | | | | |
|--------------|-----------------|---|----------|-------------------|-----------|
| | Ni^{2+} | + | $2e^{-}$ | \longrightarrow | Ni |
| Etat initial | m_0 | | / | | 0 |
| à t | $m_0 - \varphi$ | | / | | φ |

puis, on a que :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

$$= \frac{2\varphi F}{t}$$

$$\text{où } \varphi = \frac{m_{Ni \text{ déposée}}}{M(Ni)}$$

d'où :

$$m_{Ni \text{ déposée}} = \frac{i t}{2F} M(Ni)$$

Application numérique

$$m_{Ni, \text{ déposée}} = \frac{1,8 \times 3600}{2 \times 96500} \times 58,7$$

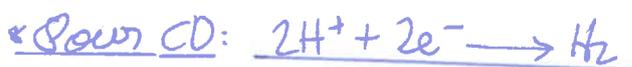
$$\Rightarrow \underline{m_{Ni, \text{ déposée}} = 2,0 \text{ g}} \text{ pour un rendement faradique de } 100\%.$$

réellement

6) La masse déposée est inférieure à la masse théorique attendue, ce qui signifie que le rendement faradique n'est pas de 100%.

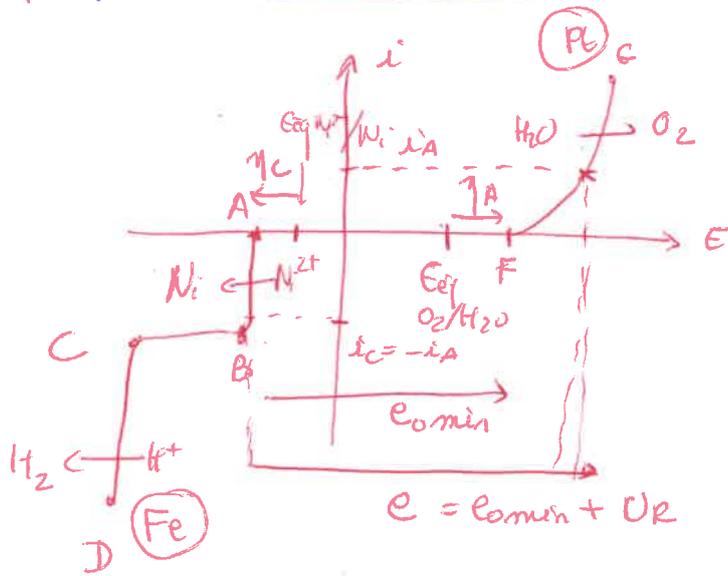
Cela s'explique par l'existence de pertes notamment par effet Joule. aux bornes de la résistance de la cellule

7) Les demi-équations d'oxydoréduction associées à chaque partie sont :



Pour améliorer le rendement, il faut réduire les pertes par effet Joule, donc réduire l'intensité du courant -> certes mais on va mettre du temps pour

Il faut donc réduire la tension délivrée par le générateur
 - réaliser le dépôt de Nickel.



on peut aussi avoir produit H_2

si i est trop grand on augmente $i \rightarrow$ cinétique plus rapide, mais on risque de produire également H_2 .

$$E_{eq} Ni^{2+}/Ni = -0,23 V$$

$$E_A = E_{eq} Ni^{2+}/Ni = -0,23 - 0,1 V = -0,33 V$$

BC \rightarrow pertes de diffusion des ions Ni^{2+} vers l'électrode de fer.

$$E_C = E_{eq} H^+/H_2 + \underbrace{\eta_{C/Fe}}_{\substack{\text{sur-tension} \\ \text{cathodique} \\ \text{de la réduction} \\ \text{de l'eau sur Fe}}}$$

$$E_{eq} O_2/H_2O = 0,93 V$$

$$E_F = E_{eq} O_2/H_2O + \eta_A = 0,93 + 0,6 = 1,53 V$$

exercice III TD 26
(centrale PSI 2015)

Groupe 7

1) a) 1/2 équation de réduction des ions Li^+ : $\text{Li}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Li}$
on se trouve lors de la charge

réaction d'insertion des atomes de lithium dans le graphite :



1/2 équation bilan : $\text{Li}^+ + 1e^- \rightarrow \text{Li}$



b) $1e^- + 6\text{C} + \text{Li}^+ \rightarrow \text{LiC}_6$

$$\frac{m_c}{6} = \frac{m_{\text{Li}^+}}{1} \quad \checkmark$$

$$\Rightarrow \frac{m_c}{6M(\text{C})} = \frac{N_{\text{max}}}{N_A}$$

$$\Rightarrow N_{\text{max}} = \frac{N_A m_c}{6M(\text{C})} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1}{6 \times 12,0} \approx 8,5 \cdot 10^{21} \quad \checkmark \quad \begin{matrix} \text{de Li} \\ \text{nombre d'atomes pour } 1\text{g de carbone} \end{matrix}$$

décharge : $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1e^- \quad \checkmark$

$$Q_{\text{max}} = N_{\text{max}} \cdot e^- = 8,5 \cdot 10^{21} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 1360 \text{ C} \cdot \text{g}^{-1} \quad \checkmark$$

or $q = i \cdot t$ donc $[q] = \text{C} = \text{A} \cdot \text{s} \quad 1\text{A} = 10^3 \text{ mA}$

$$\text{donc } Q_{\text{max}} = \frac{1360 \cdot 10^3}{3600} = 378 \cdot 10^3 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1} \quad \checkmark$$

2) • $n_{\text{O}}(\text{CoO}_2) = 0$
 $\Rightarrow n_{\text{O}}(\text{Co}) + 2n_{\text{O}}(\text{O}) = 0$
 $\Rightarrow n_{\text{O}}(\text{Co}) = -2 \times (-2) = \text{IV} \quad \checkmark$

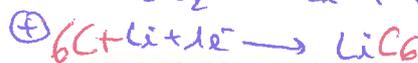
• $n_{\text{O}}(\text{LiCoO}_2) = 0$
 $\Rightarrow \underset{=1}{n_{\text{O}}(\text{Li})} + n_{\text{O}}(\text{Co}) + 2n_{\text{O}}(\text{O}) = 0$
 $\Rightarrow n_{\text{O}}(\text{Co}) = -2 \times 2 - 1 = \text{III} \quad \checkmark$

l'oxydant est CoO_2 et le réducteur est LiCoO_2 . \checkmark

lors de la charge, le cobalt s'oxyde : $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{CoO}_2 + 1e^- \quad \checkmark$

3) équation du fonctionnement de l'accumulateur

• lors de la charge :



• lors de la décharge : $\text{LiC}_6 + \text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + 6\text{C}$

$$a) E = P \cdot t = 328 \cdot 10^3 \times 45 \times 60 = 8,8 \cdot 10^8 \text{ J} \quad / \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ W} \times 1 \text{ s}.$$

$$E = \frac{8,8 \cdot 10^8}{3600} = 2,44 \cdot 10^5 \text{ W} \cdot \text{h} \quad / \quad = 246 \text{ kWh}.$$

$$\text{énergie massique : } e = \frac{E}{m} = \frac{8,8 \cdot 10^8}{1500} = 5,9 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$
$$= 160 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1} \quad /$$

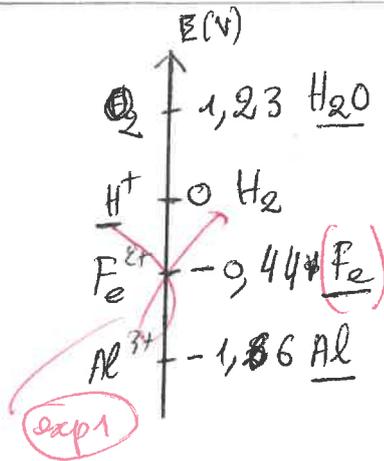
$$\text{puissance massique : } p = \frac{P}{m} = \frac{328 \cdot 10^3}{1500} = 219 \text{ W} \cdot \text{kg}^{-1} \quad /$$

D'après la figure, on trouve que la technologie d'accumulation qui répond au cahier des charges est Li-ion pour une forte énergie massique.

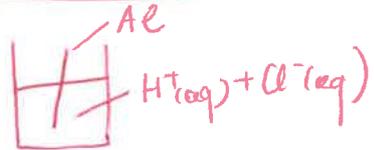
High Energy

(Δ il ya deux batteries li-ion possibles)

a)

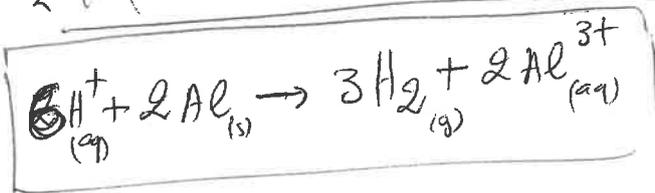
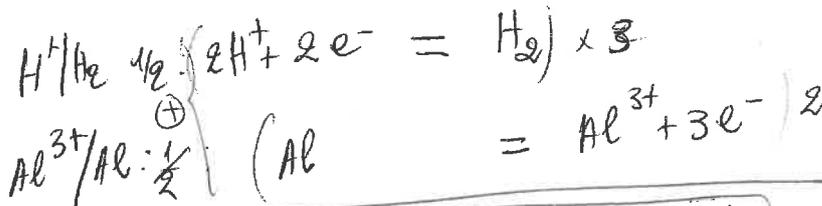


Faites un schéma

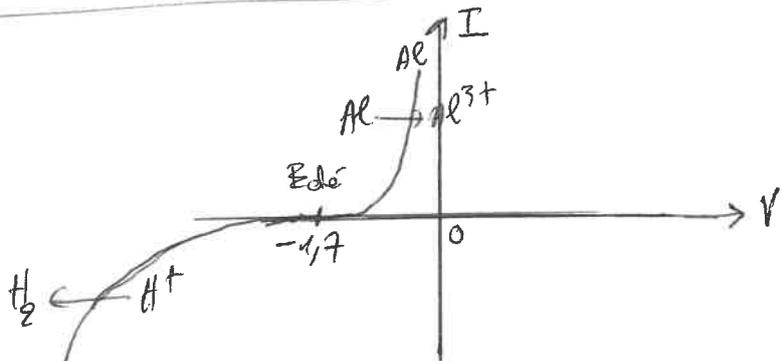


pas de Fe dans la 1^{ère} exp.

a) Selon la règle du gamma, une réduction spontanée devrait avoir lieu: Al s'oxyde et les ions H^+ se réduisent



b)



Sur le schéma on voit que la réduction de H^+ sur Al ne commence pas à 0 V, la courbe cathodique H^+/H_2 sur Al est très décalée vers la gauche. Ce qui explique le fait que aucune réaction n'est observée cinétiquement

- De plus les deux courbes se croisent \uparrow $I = 0 \Rightarrow I_{\text{cathode}} = 0$

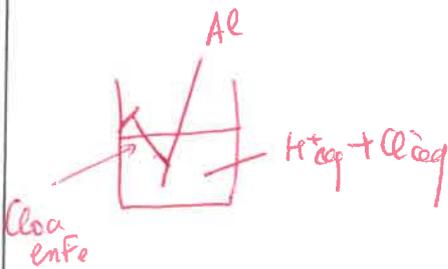
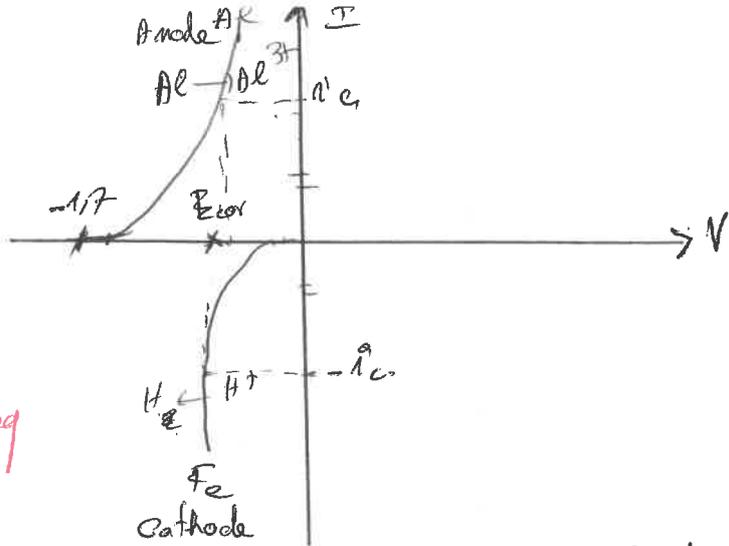
$$- \eta_c(\text{H}_2) = E_{\text{de}} - E^0 = -1,7 - 0 = -1,7 \text{ V}$$

\uparrow à pH=0 $E_{\text{eq H}^+/\text{H}_2} = E^0 = 0$

$$\eta_c(\text{H}_2) = -1,7 \text{ V}$$

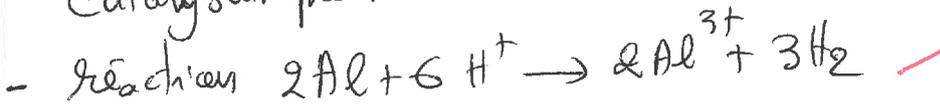
Cette surtension très élevée se s'explique aussi parce qu'il n'y pas de réaction

c)



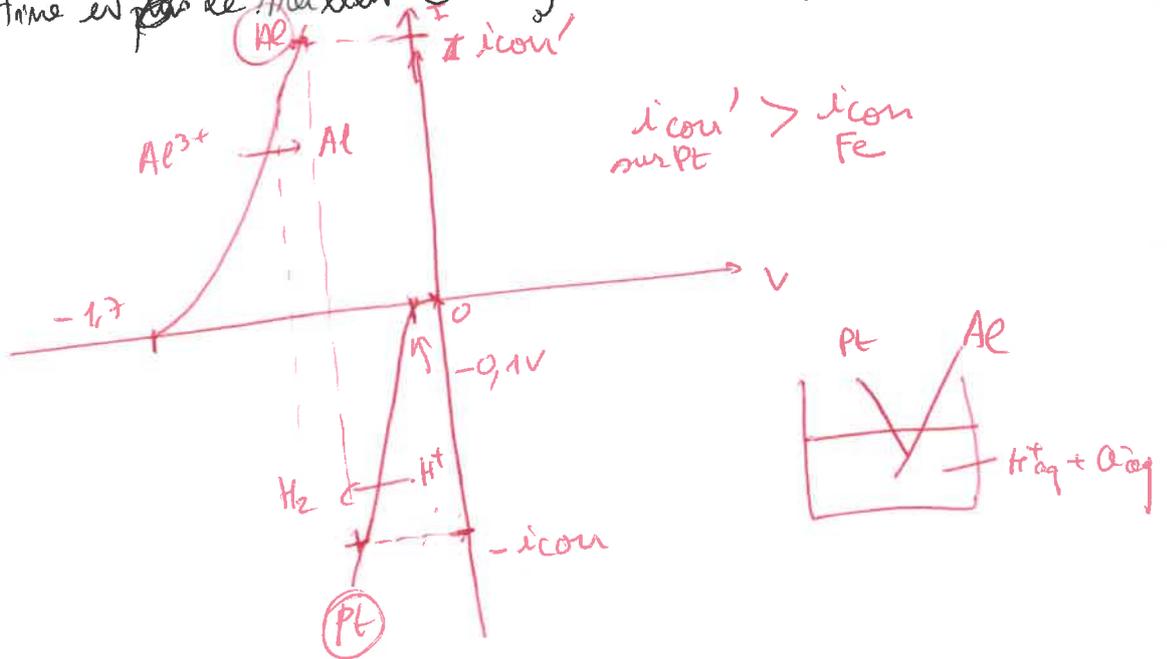
lorsqu'on touche Al avec le clou de fer, on crée une pile de corrosion
 • sur le fer $\eta_c(H_2) = -0,45V$ donc le potentiel de réduction sur le fer
 est $0 - 0,45 = -0,45V > -1,66 = E(Al^{3+}/Al)$
 ce qui fait que $I_{cor} \neq 0$

De plus $|m_c(H_2)|_{sur\ le\ fer} < |m_c(H_2)|_{sur\ Al}$ donc le fer est le meilleur catalyseur que Al



d) De même $|m_c(H_2)|_{sur\ Pt} = 0,1V < 0,45V = |m_c(H_2)|_{sur\ le\ fer}$

le courant de corrosion aurait plus élevé
 - le platine est plus le meilleur catalyseur que le fer



TD 26 - ex V

1) * dans Fe : $m_o(Fe) = 0$

dans FeOOH : $m_o(Fe) + 2m_o(O) + m_o(H) = 0$
 $m_o(Fe) = 3$

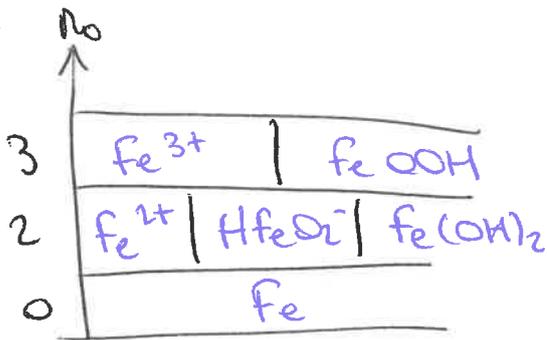
dans Fe(OH)₂ : $m_o(Fe) + 2m_o(O) + 2m_o(H) = 0$
 $m_o(Fe) = 2$

dans Fe²⁺ : $m_o(Fe) = 2$

dans Fe³⁺ : $m_o(Fe) = 3$

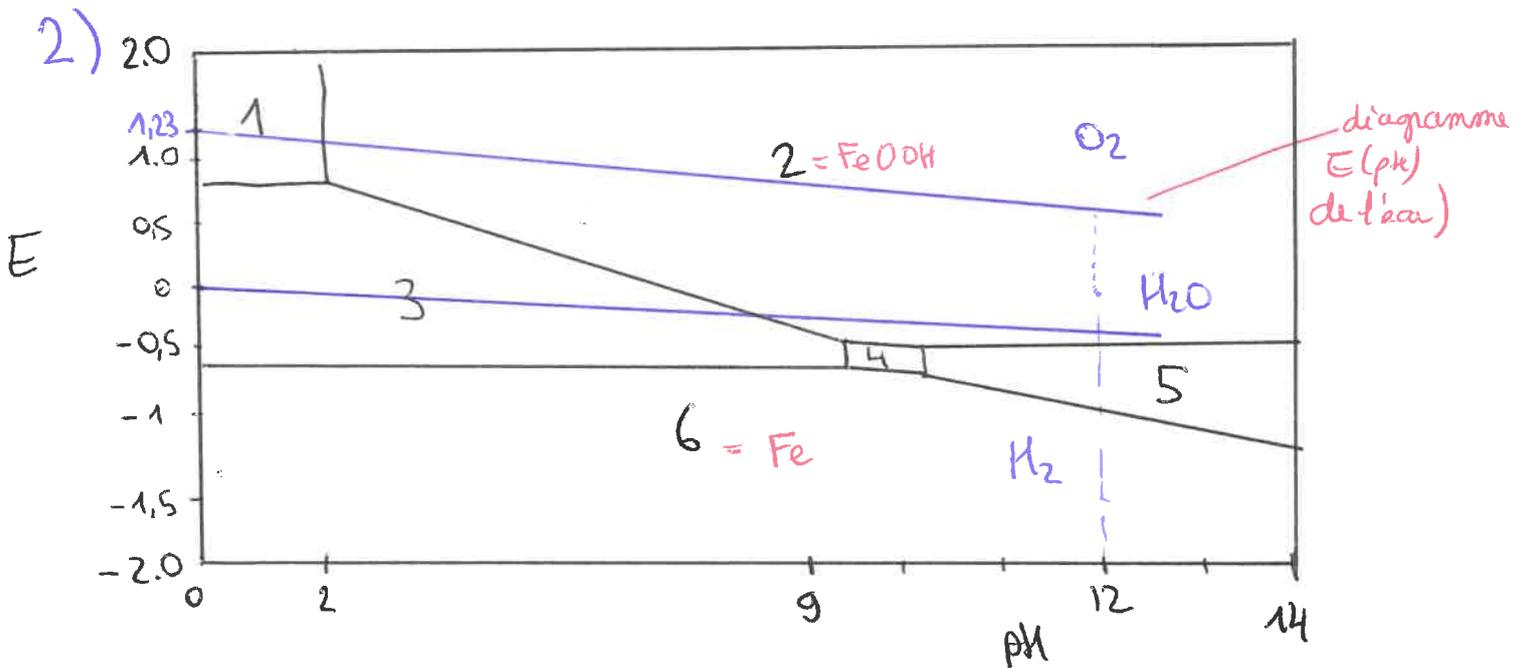
dans HFeO₂⁻ : $m_o(H) + m_o(Fe) + 2m_o(O) = -1$
 $m_o(Fe) = 2$

donc



| | |
|-----------|----------------------------------|
| domaine 1 | → Fe ³⁺ |
| " 2 | → FeOOH |
| " 3 | → Fe ²⁺ |
| " 4 | → HFeO ₂ ⁻ |
| " 5 | → Fe(OH) ₂ |
| " 6 | → Fe |

B



Pour pH = 12, FeOOH se forme.

↳ le domaine de O₂ est disjoint du domaine d'existence de Fe
 de prédominana → réaction totale
 domaines disjoints.





donc $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est une forme hydratée de FeOOH .

4) Un produit de corrosion solide est un oxyde isolant électrique, recouvrant bien le métal, imperméable et adhérent au métal.

5) Électrode standard à hydrogène : $\boxed{0\text{V}}$

Électrode au calomel saturée :

$$U = E_{\text{Fe}} - E_{\text{H}} = -1\text{V}$$

$$U = (E_{\text{Fe}} - E_{\text{cal}}) + (E_{\text{cal}} - E_{\text{H}}) = -1\text{V}$$

à pH=12 $E_{\text{Fe}} < -0,8\text{V}$
on veut maintenir le Fe dans sa zone
d'immunité avec une tension
de 100 mV
↓
diagramme

$$= 0,24\text{V}$$

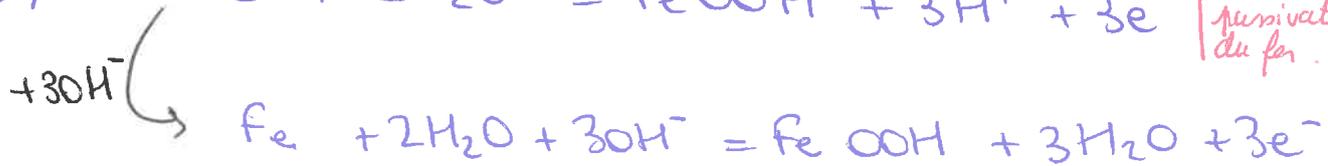
$$\Rightarrow E_{\text{Fe}} < -0,8 - 0,1$$

$$E_{\text{Fe}} = -0,9\text{V}$$

n'on pond

$$E_{\text{Fe}} = -1\text{V OK}$$

donc $E_{\text{Fe}} - E_{\text{cal}} = -1 - 0,24 = \boxed{-1,24\text{V}}$



C'est une oxydation la polarisation est anodique.

alcalinisation = passage en milieu basique.