

## Electrochimie des solutions

### série 7

#### *Exercice n°1*

La pile Daniell est décrite par la chaîne électrochimique suivante :  $\text{Zn(s)}|\text{ZnSO}_4(\text{aq}, 0,1\text{M})||\text{CuSO}_4(\text{aq}, 0,1\text{M})|\text{Cu(s)}$ .

L'électrolyte de chaque demi-pile est constitué par l'oxydant des couples redox considérés dans l'eau à  $\text{pH} = 7$  dégazée.

On considèrera que les activités de  $\text{ZnSO}_4$  et de  $\text{CuSO}_4$  sont égales à leurs concentrations. Les potentiels standards sont les suivants:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  ( $E^0 = -0,763 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E^0 = 0,000 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E^0 = 0,340 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 1,229 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  ( $E^0 = 1,960 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$  ( $E^0 = -0,940 \text{ V}$  (vs ESH)).

La pile de Daniell peut-elle être considérée comme un accumulateur ?

#### *Exercice n°2*

Peut-on concevoir un générateur électrochimique à base de cobalt selon les critères suivants :

Solution aqueuse électrolytique :  $\text{KNO}_3$  à  $1 \text{ M}$  ( $\text{pH} = 7$ ) dégazée.

Espèces redox utiles :  $\text{Co}^{3+}$  (aq,  $0,01 \text{ M}$ ),  $\text{Co}^{2+}$  (aq,  $0,01 \text{ M}$ ),  $\text{Co(s)}$

Potentiels standards à considérer :  $\text{K}^+/\text{K}$  ( $E^0 = -2,925 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$  ( $E^0 = -0,277 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{H}^+/\text{H}_2$  ( $E^0 = 0,000 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$  ( $E^0 = +0,803 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$  ( $E^0 = +0,940 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  ( $E^0 = +0,957 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = 1,229 \text{ V}$  (vs ESH)),  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  ( $E^0 = 1,920 \text{ V}$  (vs ESH)).

La cellule électrochimique ne doit être constituée que d'un seul compartiment.

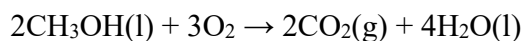
Discuter de la faisabilité de ce générateur en définissant la nature des électrodes à utiliser, en décrivant les réactions aux électrodes, en calculant la f.e.m. et la f.e.m. standard et en considérant la possibilité de recharger le générateur (critère de renversabilité) lorsque 90% du facteur limitant à été consommé.

Que pensez-vous de la stabilité électrochimique de  $\text{KNO}_3$  et de  $\text{Co}^{3+}$  ?

Pensez-vous que le carbonate de propylène pour lequel on a  $E_{\text{oxydation}} \sim 3,5 \text{ V}$  et  $E_{\text{réduction}} \sim -3 \text{ V}$  est un meilleur solvant ?

### ***Exercice n°3***

On considère une pile au méthanol dont l'équation de fonctionnement est la suivante :



Ecrire les équations redox des réactions aux électrodes.

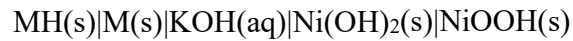
Calculer la f.e.m. standard de la pile :  $E_{\text{CO}_2(\text{g})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})}^0 = 0,03 \text{ V}$  (vs ESH) et  $E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 = 1,23 \text{ V}$  (vs ESH).

L'efficacité thermodynamique d'une pile est définie comme le rapport de  $\Delta_r G^0$  et de  $\Delta_r H^0$ . Calculer l'efficacité thermodynamique de la pile. Les données sont les suivantes :  $\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O} (\text{l})) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^0 (\text{O}_2 (\text{g})) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^0 (\text{CH}_3\text{OH} (\text{l})) = -239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f H^0 (\text{CO}_2 (\text{g})) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Calculer le volume de méthanol ( $d = 0,79$ ) nécessaire pour produire une énergie de 20 kWh.

### ***Exercice n°4***

On considère un accumulateur Ni/MH dont la chaîne électrochimique est :



Cet accumulateur d'une capacité de 800 mAh équipe des téléphones portables et doit être rechargeable en 15 minutes.

Quelle est la capacité de cet accumulateur en unités SI ?

Quelle intensité doit-on appliquer pour une recharge complète à intensité constante en 15 minutes ?

En considérant que l'accumulateur débite un courant moyen de 0,27 A, quelle est sa durée de fonctionnement exprimée en minutes ?

Sachant que cet accumulateur délivre une tension de 1,2 V, quelle énergie électrique peut-il fournir ?

### ***Exercice n°5***

On s'intéresse à la charge d'un supercondensateur de capacité C dont la résistance interne  $R_{in}$  vaut 10 Ohm sous une tension constante  $U = 5$  V.

Dessiner le montage électrique correspondant.

Démontrer que la charge  $Q_C(t)$  s'écrit :

$$Q_C(t) = CU \left( 1 - \exp\left(\frac{-t}{R_{in}C}\right) \right)$$

En déduire  $I(t)$  et  $U(t)$

Sachant que la tension atteint 3,16 V après 12 s de charge, calculer la capacité  $C$  du condensateur.