Electrochimie des solutions
série 7

Exercice n°1

La pile Daniell est décrite par la chaîne électrochimique suivante : Zn(s)|$ZnSO_4$ (aq, 0,1M)⁞⁞$CuSO_4$ (aq, 0,1M)|Cu(s).
L'électrolyte de chaque demi-pile est constitué par l'oxydant des couples redox considérés dans l'eau à pH = 7 dégazée.
On considèrera que les activités de $ZnSO_4$ et de $CuSO_4$ sont égales à leurs concentrations. Les potentiels standards sont les suivants: Zn^{2+}/Zn (E^0 = - 0,763 V (vs ESH)), H^+/H_2 (E^0 = 0,000 V (vs ESH)), Cu^{2+}/Cu (E^0 = + 0,340 V (vs ESH)), O_2/H_2O (E^0 = 1,229 V (vs ESH)), $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ (E^0 = 1,960 V(vs ESH)), SO_4^{2-}/SO_3^{2-} (E^0 = - 0,940 V (vs ESH)).
La pile de Daniell peut-elle être considérée comme un accumulateur ?

Pour savoir si la pile Daniell peut être considérée comme un accumulateur, on doit exprimer les potentiels standards ou standards apparents des différents couples en présence en commençant par le couple qui possède la valeur la plus grande. On considéra les équations de Nernst pour toute température :

Pour $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ on a:

$$S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftarrows 2SO_4^{2-}(aq) \;\Rightarrow\; E^0_{S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}} = 1,960\ V\ (vs\ ESH)$$

Pour O_2/H_2O on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O(l) \;\Rightarrow\; E^0_{O_2/H_2O} = 1,229\ V\ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^4 \left(a_{O_2(g)}\right)}{\left(a_{H_2O(l)}\right)^2}\right) = \underbrace{E^0_{O_2/H_2O} - 0,059\,pH}_{E^{0''}_{O_2/H_2O}} + \frac{RT}{4F} ln\left(a_{O_2(g)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{O_2/H_2O} = 0,816\ V\ \ (vs\ ESH)$$

Pour Cu^{2+}/Cu on a :

$$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Cu(s) \quad \Rightarrow \quad E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,340\ V\ \ (vs\ ESH)$$

Pour H^+/H_2 on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$2H^+(g) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g) \quad \Rightarrow \quad E^0_{H^+/H_2} = 0,000\ V\ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^2}{\left(a_{H_2(g)}\right)}\right) = \underbrace{E^0_{H^+/H_2} - 0,059\,pH}_{E^{0''}_{H^+/H_2}} - \frac{RT}{2F} ln\left(a_{H_2(g)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{H^+/H_2} = -0,413\ V\ \ (vs\ ESH)$$

Pour Zn^{2+}/Zn on a :

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Zn(s) \quad \Rightarrow \quad E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763\ V\ \ (vs\ ESH)$$

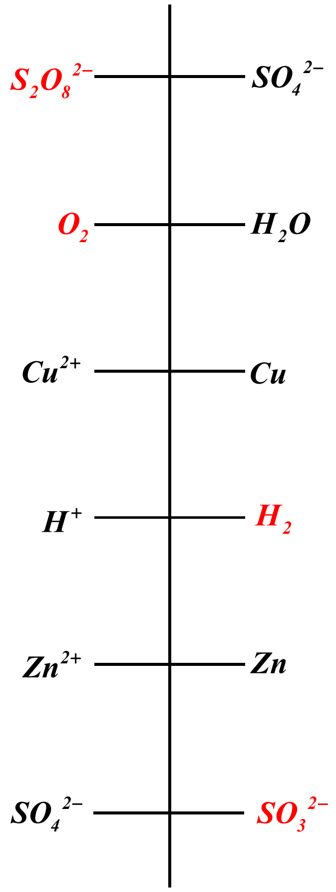
Pour SO_4^{2-}/SO_3^{2-} on a:

$$SO_4^{2-}(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows SO_3^{2-}(aq) + H_2O(l) \quad \Rightarrow \quad E^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0,940\ V\ \ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^2 \left(a_{SO_2^{2-}(aq)}\right)}{\left(a_{H_2O(l)}\right)\left(a_{SO_3^{2-}(aq)}\right)}\right) = \underbrace{E^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} - 0,059\,pH}_{E^{0''}_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}} + \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{\left(a_{SO_2^{2-}(aq)}\right)}{\left(a_{SO_3^{2-}(aq)}\right)}\right)$$

$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -1,353\ V$ *(vs ESH)*

On doit classer les potentiel standards et standards apparents par ordre croissant en enlevant les espèces qui ne sont pas présentes (en rouge) :



D'après ce diagramme, on a bien la réaction escomptée entre Cu^{2+} et Zn pour donner Zn^{2+} et Cu.

$$Cu^{2+}(aq) + Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$$

Calculons à présent les potentiels d'équilibres à 25°C :

$$\textit{Anode} : Zn(s) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^- \Rightarrow \ E_{eqa} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + 0,0295\log\left(\frac{\left[Zn^{2+}\right]}{C^0}\right) = -0,793\ V$$

$$\textit{Cathode} : Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s) \Rightarrow \ E_{eqc} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + 0,0295\log\left(\frac{\left[Cu^{2+}\right]}{C^0}\right) = 0,310\ V$$

La réaction redox qui se produit n'affecte pas le pH de la solution aqueuse, ce qui signifie que les potentiels apparents des couples redox de l'eau ne varient pas. Attendu que la concentration de Cu^{2+} diminue, le potentiel d'équilibre de la cathode devient plus petit et celui l'anode moins négatif. Dans tous les cas de figure, lorsque la cathode deviendra anode pour recharger la pile ($Cu \rightarrow Cu^{2+}$), son potentiel d'équilibre sera plus petit toujours plus que celui du couple O_2/H_2O donc cette réaction sera renversable. Ceci n'est pas le cas pour la réduction de Zn^{2+} car le potentiel d'équilibre de l'anode lorsqu'elle devient cathode ne sera jamais moins négatif que le potentiel apparent du couple H^+/H_2 (par exemple, on peut atteindre - 0,733 V pour une concentration de Zn^{2+} de 10 M). La pile Daniell n'est donc pas un accumulateur car on réduit préférentiellement H^+ à Zn^{2+}. Pour envisager la renversabilité de cette réaction, il faudrait atteindre un potentiel d'équilibre supérieur à – 0,413 V. Il faudrait que l'anode produise une concentration de Zn^{2+} supérieure à $7,3\times10^{11}$ M.

Exercice n°2

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

Solution aqueuse électrolytique : KNO_3 à 1 M (pH = 7) dégazée.
Espèces redox utiles : Co^{3+} (aq, 0,01 M), Co^{2+} (aq, 0,01 M), Co(s)
Potentiels standards à considérer : K^+/K (E^0 = - 2,925 V (vs ESH)), Co^{2+}/Co (E^0 = - 0,277 V (vs ESH)), H^+/H_2 (E^0 = 0,000 V (vs ESH)), NO_3^-/N_2O_4 (E^0 = + 0,803 V (vs ESH)), NO_3^-/HNO_2 (E^0 = + 0,940 V (vs ESH)), NO_3^-/NO (E^0 = + 0,957 V (vs ESH)), O_2/H_2O (E^0 = 1,229 V (vs ESH)), Co^{3+}/Co^{2+} (E^0 = 1,920 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.

Pour la nature des électrodes, on utilisera une électrode de cobalt qui sera le couple Co^{2+}/Co et une électrode de platine.

Les réactions aux électrodes sont gouvernées par les potentiels standards des couples redox en présence. Le potentiel standard doit être converti en potentiel apparent lorsque le couple redox considéré échange d'autres espèces que l'électrons. Ecrivons les équations qui correspondent aux potentiels standard des couples à considérer :

Pour Co^{3+}/Co^{2+} on a:

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftarrows Co^{2+}(aq) \Rightarrow E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,920\ V\ (vs\ ESH)$$

Pour O_2/H_2O on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O(l) \Rightarrow E^0_{O_2/H_2O} = 1,229\ V\ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^4 \left(a_{O_2(g)}\right)}{\left(a_{H_2O(l)}\right)^2}\right) = \underbrace{E^0_{O_2/H_2O} - 0,059\,pH}_{E^{0''}_{O_2/H_2O}} + \frac{RT}{4F} ln\left(a_{O_2(g)}\right)$$

$$pH = 7 \Rightarrow E^{0''}_{O_2/H_2O} = 0,816\ V\ (vs\ ESH)$$

Pour NO_3^-/NO on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftarrows NO(g) + 2H_2O(l) \Rightarrow E^0_{NO_3^-/NO} = 0,957\ V\ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^{0}_{NO_3^-/NO} + \frac{RT}{3F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^4 \left(a_{NO_3^-(aq)}\right)}{\left(a_{NO(g)}\right)\left(a_{H_2O(l)}\right)^2}\right) = \underbrace{E^{0}_{NO_3^-/NO} - 0,078\,pH}_{E^{0''}_{NO_3^-/NO}} + \frac{RT}{3F} ln\left(\frac{\left(a_{NO_3^-(aq)}\right)}{\left(a_{NO(g)}\right)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{NO_3^-/NO} = 0,404 \ V \ (vs\ ESH)$$

Pour NO_3^-/HNO_2 on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$NO_3^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows HNO_2(aq) + 2H_2O(l) \quad \Rightarrow \quad E^{0}_{NO_3^-/NO} = 0,940 \ V \ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^{0}_{NO_3^-/HNO_2} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^3 \left(a_{NO_3^-(aq)}\right)}{\left(a_{HNO_2(aq)}\right)\left(a_{H_2O(l)}\right)}\right) = \underbrace{E^{0}_{NO_3^-/HNO_2} - 0,088\,pH}_{E^{0''}_{NO_3^-/HNO_2}} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{NO_3^-(aq)}\right)}{\left(a_{HNO_2(aq)}\right)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{NO_3^-/HNO_2} = 0,324 \ V \ (vs\ ESH)$$

Pour NO_3^-/N_2O_4 on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$2NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftarrows N_2O_4(g) + 2H_2O(l) \quad \Rightarrow \quad E^{0}_{NO_3^-/N_2O_4} = 0,803 \ V \ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^{0}_{NO_3^-/N_2O_4} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^4 \left(a_{NO_3^-(aq)}\right)^2}{\left(a_{N_2O_4(g)}\right)\left(a_{H_2O(l)}\right)^2}\right) = \underbrace{E^{0}_{NO_3^-/N_2O_4} - 0,118\,pH}_{E^{0''}_{NO_3^-/N_2O_4}} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{NO_3^-(aq)}\right)^2}{\left(a_{N_2O_4(g)}\right)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{NO_3^-/N_2O_4} = -0,023 \ V \ (vs\ ESH)$$

Pour H^+/H_2 on devra utiliser le potentiel standard apparent $E^{0''}_{O/R}$:

$$2H^+(g) + 2e^- \rightleftarrows H_2(g) \quad \Rightarrow \quad E^{0}_{H^+/H_2} = 0,000 \ V \ (vs\ ESH)$$

$$E_{eq} = E^{0}_{H^+/H_2} + \frac{RT}{2F} ln\left(\frac{\left(a_{H^+(aq)}\right)^2}{\left(a_{H_2(g)}\right)}\right) = \underbrace{E^{0}_{H^+/H_2} - 0,059\,pH}_{E^{0''}_{H^+/H_2}} - \frac{RT}{2F} ln\left(a_{H_2(g)}\right)$$

$$pH = 7 \quad \Rightarrow \quad E^{0''}_{H^+/H_2} = -0,413\ V\ \text{(vs ESH)}$$

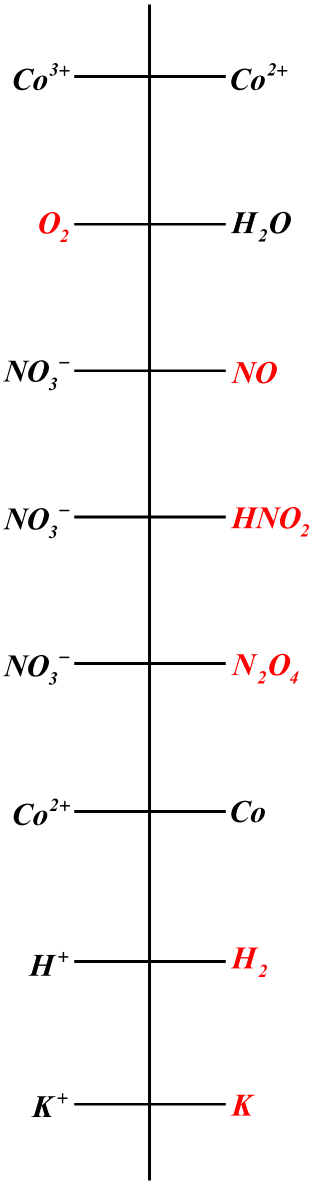
Pour Co^{2+}/Co on a directement:

$$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Co(s) \quad \Rightarrow \quad E^{0}_{Co^{2+}/Co} = -0,277\ V\ \text{(vs ESH)}$$

Pour K^+/K on a directement :

$$K^+(aq) + e^- \rightleftarrows K(s) \quad \Rightarrow \quad E^{0}_{K^+/K} = -2,295\ V\ \text{(vs ESH)}$$

On doit classer les potentiel standards et standards apparents par ordre croissant en enlevant les espèces qui ne sont pas présentes (en rouge) :



En se basant sur cette frise, on peut s'apercevoir que l'oxydant le plus fort est Co^{3+} et que ce dernier peut réagir avec H_2O et Co. Attendu que l'oxydant le plus fort réagit avec le réducteur le plus fort, la réaction préférentielle se fera avec Co plutôt qu'avec H_2O. Si on mettait Co^{3+} dans l'eau sans la présence de Co alors il se décomposerait en générant O_2.

Pour les réactions d'électrodes on peut alors considérer :

$$Co^{3+}(aq) + e^- \rightleftarrows Co^{2+}(aq) \Rightarrow E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}920\ V\ \text{(vs ESH)}$$

$$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftarrows Co(s) \Rightarrow E^0_{Co^{2+}/Co} = -0{,}277\ V\ \text{(vs ESH)}$$

$$2Co^{3+}(aq) + Co(s) \rightarrow 3Co^{2+}(aq)$$

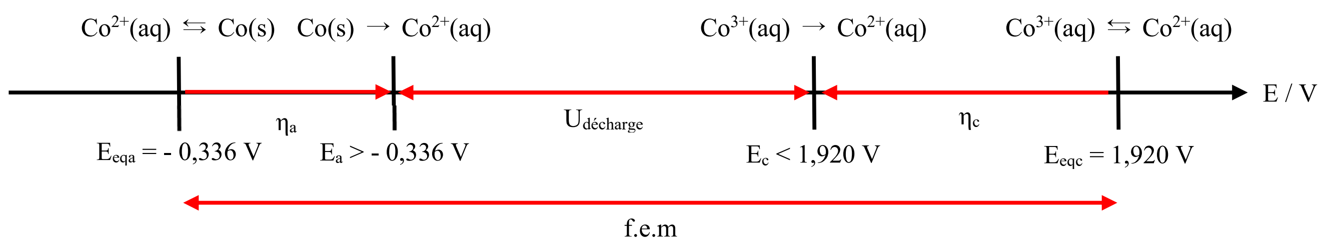
On peut dès à présent calculer les potentiels d'équilibre à l'anode et à la cathode à 25°C en considérant les concentrations suivantes : $[Co^{2+}] = [Co^{3+}] = 0{,}01\ M$:

$$\text{Anode : } Co(s) \rightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^- \Rightarrow E_{eqa} = E^0_{Co^{2+}/Co} + 0{,}0295 \log\left(\frac{[Co^{2+}]}{C^0}\right) = -0{,}336\ V$$

$$\text{Cathode : } 2Co^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Co^{2+}(aq) \Rightarrow E_{eqc} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0{,}0295 \log\left(\frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]^2}\right) = 1{,}920\ V$$

f.e.m standard : $E^0_c - E^0_a = 2{,}197\ V$ et f.e.m : $E_{eqc} - E_{eqa} = 2{,}256\ V$. Tension du générateur : $U_{décharge} = f.e.m. + (\eta_c - \eta_a) - R_{in}I$

A cause des surtensions cathodique et anodique dont la somme est négative, la tension du générateur sera inférieure à sa f.e.m. Dans notre cas, la résistance interne est négligeable car le générateur est une cellule non divisée et que l'on a ajouté un électrolyte support à 1 M.



Lorsque le générateur débite, la réaction redox se produit. Le facteur limitant est Co^{3+} :

	$2Co^{3+}(aq)$	$+\ Co(s)$	$\rightarrow 3Co^{2+}(aq)$
$t_{initial}$	0,01	∞	0,01
t_{final}	0,01-2x	∞	0,01+3x
t_{final}	0,001	∞	0,0235

En sachant que on a consommé 90% de Co^{3+}, il n'en reste que 10% soit $0,1\times0,01 = 0,001$ M. On trouve alors que $x = 4\times10^{-3}$ M.

On calcule à présent les potentiels d'équilibre à l'anode et à la cathode à 25°C après que la pile ait débité en considérant tableau d'avancement précédent :

$$\text{Anode : } Co(s) \rightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^- \Rightarrow \quad E_{eqa} = E^0_{Co^{2+}/Co} + 0,0295\log\left(\frac{[Co^{2+}]}{C^0}\right) = -0,325\ V$$

$$\text{Cathode : } 2Co^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Co^{2+}(aq) \Rightarrow \quad E_{eqc} = E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} + 0,0295\log\left(\frac{[Co^{3+}]^2}{[Co^{2+}]^2}\right) = 1,839\ V$$

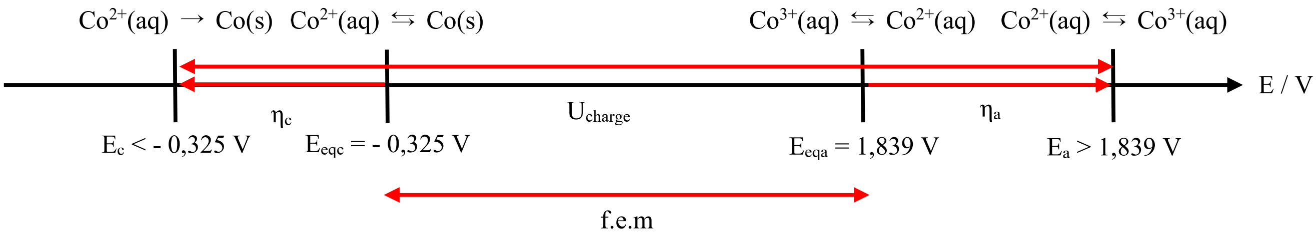
f.e.m standard : $E^0_c - E^0_a = 2,197$ V et f.e.m : $E_{eqc} - E_{eqa} = 2,164$ V

On peut constater que la décharge de la pile a entraîné une diminution de la f.e.m., ce qui était attendu (2,164 V au lieu de 2,256 V).

Pour la recharge, on applique une tension à l'aide d'un chargeur et dans ces conditions, la cathode devient l'anode et l'anode devient la cathode :

	Anode	***Cathode***
Décharge	$Co(s) \rightarrow Co^{2+}(aq) + 2e^-$	$2Co^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow 2Co^{2+}(aq)$
Recharge	$2Co^{2+}(aq) \rightarrow 2Co^{3+}(aq) + 2e^-$	$Co^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Co(s)$

Pour recharger le générateur on devra appliquer une tension supérieure à la f.e.m. Pour la recharge on doit considérer les espèces oxydables et réductibles susceptibles de réagir. En se basant sur la frise précédente dans les nouvelles conditions électrochimiques on a :



On voit que pour réaliser la réduction de Co^{2+}(aq) il faut appliquer un potentiel inférieur à -0,325 V et pour oxyder Co^{2+}(aq) il faut appliquer un potentiel supérieur à 1,839 V. En regardant l'échelle de potentiel on voit que l'on oxydera préférentiellement H_2O et l'on peut potentiellement réduire H^+ (dépendant de la valeur de η_c pour la réduction de Co^{2+}). La réaction de décharge n'est pas inversable, c'est une pile et non un accumulateur.

Que pensez-vous de la stabilité électrochimique de KNO_3 et de Co^{3+} ?

On peut voir que KNO_3 est stable lors de la décharge car les réducteurs ne sont pas présents en solution. En ce qui concerne la recharge, on pourrait réduire NO_3^- mais en prenant en compte la cinétique, il se réduit à un potentiel plus petit que H^+/H_2 et s'oxyde à un potentiel plus grand que H_2O/O_2. Pour Co^{3+}(aq), comme dit précédemment, il ne serait pas stable en l'absence de Co(s) (la réaction avec Co(s) est largement favorisée lorsque la pile débite), car il réagirait avec H_2O pour générer O_2. Cette réaction parasite provoque l'auto-décharge de la pile lorsqu'elle ne débite pas.

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

Le carbonate de propylène est un solvant qui permettrait de rendre la réaction de décharge inversable car il se réduit à un potentiel inférieur à celui de Co^{2+}(aq) et s'oxyde à un potentiel supérieur à celui de Co^{2+}(aq).

Exercice n°3

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

$$2CH_3OH(l) + 3O_2 \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$$

Ecrire les équations redox des réactions aux électrodes.

A l'anode se produit l'oxydation :

$$CH_3OH(aq) \rightarrow CH_2O(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$$
$$CH_2O(aq) + H_2O(l) \rightarrow HCOOH(aq) + 2H^+(aq) + 2e^-$$
$$HCOOH(aq) \rightarrow CO_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$$

Bilan :

$$CH_3OH(aq) + H_2O(l) \rightarrow CO_2(g) + 6H^+(aq) + 6e^-$$

Une façon de faire consiste à utiliser à calculer le nombre d'oxydation du carbone en comptant que chaque atome d'hydrogène possède un nombre d'oxydation de +1 et que le groupe OH possède un nombre de d'oxydation de -1 :

Pour CH_3OH : n.o. C + 3 - 1 = 0 soit n.o. C = -2

Pour CO_2 : n.o. C + 2(-2) = 0 soit n.o. C = +4

On échange donc 6 électrons par atome de carbone :

$$CH_3OH(aq)+H_2O(l)\rightarrow CO_2(g)+6H^+(aq)+6e^-$$

A la cathode se produit la réduction :

$$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^-\rightarrow 2H_2O(l)$$

Calculer la f.e.m. standard de la pile : $E^0_{CO_2(g)/CH_3OH(l)}=0,03\text{ V (vs ESH)}$ et $E^0_{O_2(g)/H_2O(l)}=1,23\text{ V (vs ESH)}$.

La f.e.m. standard est :

$$\Delta E^0=E^0_c-E^0_a=E^0_{O_2(g)/H_2O(l)}-E^0_{CO_2(g)/CH_3OH(l)}=1,23-0,03=1,20\text{ V}$$

L'efficacité thermodynamique d'une pile est définie comme le rapport de Δ_rG^0 et de Δ_rH^0. Calculer l'efficacité thermodynamique de la pile. Les données sont les suivantes : Δ_fH^0 (H_2O (l)) = - 286 kJ·mol^{-1}, Δ_fH^0 (O_2 (g)) = 0 kJ·mol^{-1}, Δ_fH^0 (CH_3OH (l)) = - 239 kJ·mol^{-1}, Δ_fH^0 (CO_2 (g)) = - 394 kJ·mol^{-1}

Pour calculer l'enthalpie libre standard de réaction, on doit utiliser les enthalpies libres de la réaction d'oxydation et de réduction :

$$CH_3OH(aq)+H_2O(l)\rightarrow CO_2(g)+6H^+(aq)+6e^- \;\Rightarrow\; \Delta_rG^0_a=-\left(-6FE^0_{CO_2(g)/CH_3OH(l)}\right)$$
$$O_2(g)+4H^+(aq)+4e^-\rightarrow 2H_2O(l) \;\Rightarrow\; \Delta_rG^0_c=-4FE^0_{O_2(g)/H_2O(l)}$$

Comme on doit multiplier les coefficients stœchiométriques de la réaction d'oxydation par 2 et ceux de la réaction de réduction par 3 pour que le nombre d'électrons échangés soient identiques (12), on aura pour la réaction d'oxydo-réduction :

$$2CH_3OH(aq)+3O_2(g)\rightarrow 2CO_2(g)+4H_2O(l) \;\Rightarrow\; \Delta_r G^0$$

$$\Delta_r G^0 = -2\left(-6FE^0_{CO_2(g)/CH_3OH(l)}\right)+3\left(-4FE^0_{O_2(g)/H_2O(l)}\right)$$
$$\Delta_r G^0 = 12F\left(E^0_{CO_2(g)/CH_3OH(l)}-E^0_{O_2(g)/H_2O(l)}\right)=-1389,38\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Pour la réaction d'oxydo-réduction avec les plus petits coefficients stœchiométriques, on aura :

$$CH_3OH(aq)+\frac{3}{2}O_2(g)\rightarrow CO_2(g)+2H_2O(l) \Rightarrow \Delta_r G^0 = \frac{1}{2}\left(-1389,38\ \right)=-694,70\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Pour la réaction d'oxydo-réduction avec les plus petits coefficients stœchiométriques, on aura :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = -\Delta_f H^0_{CH_3OH(l)} - \frac{3}{2}\Delta_f H^0_{O_2(g)} + \Delta_f H^0_{CO_2(g)} + 2\Delta_f H^0_{H_2O(l)}$$
$$\Delta_r H^0 = 239-394-2\times 286 = -727\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Efficacité : $Eff = \dfrac{\Delta_r G^0}{\Delta_r H^0}\times 100 = \dfrac{-694,70}{-727}\times 100 = 95,56\%$

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

Si l'on veut produire 20 kWh cela veut dire que l'on doit produire une énergie de 20×3600 = 72000 kJ (1 Wh = 3600 J).
Attendu que la pile produit une énergie thermique de 727 kJ·mol^{-1} (le signe négatif traduit le fait que l'énergie produite est dissipée sous forme de chaleur) alors, il suppléer cette énergie thermique par combustion du carburant. il faudra alors n moles de méthanol :

$$n\left(CH_3OH\right)=\frac{72000}{727}=99,037\approx 99\ moles$$

Comme la masse molaire du méthanol est de 32 g·mol^{-1}, ceci correspond à 3168 g soit 4010,12 cm^3 de méthanol (d = 0,79 g·cm^{-3}) soit environ 4 L.

Exercice n°4

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

$$MH(s)|M(s)|KOH(aq)|Ni(OH)_2(s)|NiOOH(s)$$

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 ?

En unité SI, on doit exprimer l'intensité en ampère et le temps doit être exprimer en seconde. Dès lors on obtiendra une capacité de : C = $800\times10^{-3}\times3600 = 2880$ C.
A travers l'unité de la capacité qui se trouve être en coulomb, on peut s'apercevoir que la capacité d'un accumulateur est la charge Q_F.

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

Sachant que l'intensité est constante, on a $Q_F = It$ d'où $I = Q_F/t = 2880/(15\times60) = 3{,}2$ A

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

Sachant que l'intensité est constante, on a $Q_F = It$ d'où $t = Q_F/I = 2880/(0{,}27) = 10666{,}66$ s = 177,77 min ~ 3h

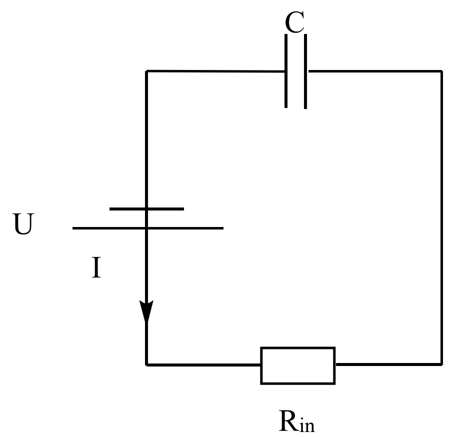
Sachant que cet accumulateur délivre une tension de 1,2 V, quelle énergie électrique peut-il fournir ?

L'énergie est donnée par : $E = UIt = UQ_F = 1,2 \times 2880 = 3456$ J.
Soit 0,96 Wh. (1 Wh = 3600 J).

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 :

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

On doit écrire la loi des mailles pour ce montage électrique :

$$U = R_{in}I + \frac{Q_C(t)}{C} = R_{in}\frac{dQ_C(t)}{dt} + \frac{Q_C(t)}{C}$$

Equation différentielle homogène :

$$R_{in}\frac{dQ_C(t)}{dt}+\frac{Q_C(t)}{C}=0$$

Solution avec une constante qui dépend du temps :

$$Q_C(t)=K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}}$$

Pour résoudre l'équation on utilise la méthode de la variation de la constante :

$$R_{in}\frac{dQ_C(t)}{dt}+\frac{Q_C(t)}{C}=U \quad\Rightarrow\quad R_{in}\frac{d(K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}})}{dt}+\frac{K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}}}{C}=U$$

$$R_{in}\frac{d(K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}})}{dt}-\frac{R_{in}}{R_{in}C}K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}}+\frac{K(t)e^{-\frac{t}{R_{in}C}}}{C}=U$$

$$e^{-\frac{t}{R_{in}C}}\left(R_{in}\frac{dK(t)}{dt}-\frac{1}{C}K(t)+\frac{1}{C}K(t)\right)=U$$

$$R_{in}\frac{dK(t)}{dt}e^{-\frac{t}{R_{in}C}}=U$$

$$K(t)=CUe^{\frac{t}{R_{in}C}}+K$$

La solution de l'équation différentielle est :

$$Q_C(t)=\left(CUe^{\frac{t}{R_{in}C}}+K\right)e^{-\frac{t}{R_{in}C}}=CU+Ke^{-\frac{t}{R_{in}C}}$$

En utilisant comme condition limite qu'à $t = 0$, on a $Q_C(t = 0) = 0$ alors, on trouve : $K = - CU$.

D'où :

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

En déduire I(t) et U(t)

$$I(t) = \frac{dQ_C(t)}{dt} = -CU\left(-\frac{1}{R_{in}C}\right)e^{-\frac{t}{R_{in}C}} = \frac{U}{R_{in}}e^{-\frac{t}{R_{in}C}}$$

$$U(t) = \frac{Q_C(t)}{C} = U\left(1 - e^{-\frac{t}{R_{in}C}}\right)$$

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

On a :

$$U(t) = U\left(1 - e^{-\frac{t}{R_{in}C}}\right) \Rightarrow 1 - \frac{U(t)}{U} = e^{-\frac{t}{R_{in}C}} \Rightarrow C = \frac{-t}{R_{in}\ln\left(1 - \frac{U(t)}{U}\right)}$$

$$C = \frac{-t}{R_{in}\ln\left(1 - \frac{U(t)}{U}\right)} = \frac{-12}{10\ln\left(1 - \frac{3,16}{5}\right)} = 1,2\ F$$