

Devoir sur Table AI3- 17 Juin 2018

Enseignant (L.Gry)

A lire avant de faire le problème :

Bref historique des technologies d'accumulateurs (D'après un dossier de presse du CEA)

Jusqu'à la fin des années 1980, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au plomb (pour le démarrage des véhicules, notamment) et les accumulateurs nickel-cadmium NiCd. Dans la technologie au plomb, les réactions chimiques impliquent l'oxyde de plomb constituant l'électrode positive et le plomb de l'électrode négative, toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte.

La technologie au plomb présente plusieurs inconvénients : poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif. Cela a conduit au développement d'accumulateurs alcalins, de plus grande capacité (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une force électromotrice moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont, soit à base de nickel et de Cadmium (technologie NiCd) soit à base d'oxyde de nickel et de zinc, soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer. Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Elles se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massique restent relativement faibles (30 W.h/kg pour le plomb, 50 W.h/kg pour le nickel-cadmium).

Au début des années 1990, avec la croissance du marché des équipements portables, deux nouvelles filières technologiques ont émergé : les accumulateurs nickel-métal hydrure (NiMH) et les accumulateurs au Lithium (Li).

Les premiers, utilisant une électrode positive à base de nickel et une électrode négative constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène, toutes deux plongées dans une solution de potasse concentrée, atteignent une densité d'énergie massique d'environ 80 W.h/kg, supérieure d'au moins 30% à celle des accumulateurs NiCd.

La technologie NiMH, qui équipe aujourd'hui la plupart des véhicules hybrides en circulation, Honda et Toyota notamment, offre plusieurs avantages par rapport aux technologies précédentes :

- Elle ne contient ni cadmium, ni plomb, deux matériaux très polluants
- Elle permet de stocker plus d'énergie que le NiCd

I Problème : L'accumulateur NiMH (12 pts)

Sur les premières Toyota Hybride Prius, on trouve un accumulateur « Nickel-métal hydrure » (NiMH), qui fait intervenir un composé à base de Nickel et un hydrure de métal. On s'intéresse dans ce problème au fonctionnement de l'accumulateur en décharge.

Un hydrure de métal est un composé formé d'hydrogène et d'un métal encore moins électronégatif. Il est obtenu en faisant réagir le métal avec l'hydrogène gazeux sous pression.

1) Exemples d'hydrures de métal simples

- Donner la structure électronique de la couche externe pour les éléments hydrogène ($Z = 1$), sodium ($Z = 11$) et magnésium ($Z = 12$)
- En déduire les formules des composés hydrure de sodium et hydrure de magnésium
- Ecrire, en les équilibrant, les réactions de formation de ces deux composés
- En s'aidant des valeurs d'électronégativité données ci dessous, représenter sur un schéma la polarisation des liaisons. En déduire le nombre d'oxydation de l'hydrogène dans un hydrure de métal.

Données d'électronégativité

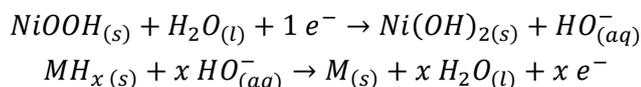
<i>H</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>
2,1	0,9	1,2

On rappelle qu'une différence d'électronégativité comprise entre 0,4 et 1,7 génère une liaison covalente polarisée.

2) Accumulateur NiMH

L'accumulateur NiMH est constitué d'une électrode d'oxyhydroxyde de nickel de formule $NiOOH_{(s)}$ et d'une électrode en hydrure de métal $MH_{x(s)}$ (x étant un nombre entier) dont le métal $M_{(s)}$ correspondant est généralement un alliage contenant un élément de terres rares comme $LaNi_5$. L'électrolyte est constitué d'une solution d'hydroxyde de potassium concentrée (KOH)

Dans l'accumulateur NiMH, les demi-réactions aux électrodes lors de la décharge sont :



- Pourquoi ne peut-on pas utiliser le sodium comme métal intervenant dans l'hydrure de métal formant une des électrodes de l'accumulateur ?
- Justifier le caractère alcalin de l'électrolyte (pH basique)
- Calculer le nombre d'oxydation de l'élément Ni dans les deux composés $NiOOH_{(s)}$ et $Ni(OH)_{2(s)}$ puis faire apparaître les liaisons dans les deux molécules ainsi que leurs polarisations. Retrouver ainsi quel est l'oxydant et quel est le réducteur dans les deux composés. Indiquer également à qui, de l'électrolyte et du circuit, l'électron est transféré et en déduire quelle est le signe + ou - du pôle de l'électrode d'oxyhydroxyde de nickel .

- d) Concernant la deuxième demi-équation indiquer, par une analyse des nombres d'oxydation, quels éléments sont réduits et quels éléments sont oxydés puis à qui de l'électrolyte et du circuit, les x électrons sont transférés.
- e) Faire un schéma légendé de l'accumulateur en faisant apparaître le pôle positif, le pôle négatif, le sens de parcours des électrons dans le circuit électrique relié à l'accumulateur et le sens positif du courant.
- f) Etablir l'équation bilan lors de la décharge
- g) Une fois déchargé, l'accumulateur a produit 23 g d'hydroxyde de Nickel $Ni(OH)_{2(s)}$. A l'aide de la demi-équation d'échange électronique, calculer la quantité maximale d'électrons n_{e^-} (en mol) ayant circulé dans le circuit.
Données : $M(Ni) = 58,7 \text{ g mol}^{-1}$, $M(O) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$, $M(H) = 1,00 \text{ g mol}^{-1}$
- h) La capacité d'un accumulateur est la quantité maximale d'électricité (en Coulomb) qu'il peut débiter. Montrer que sa valeur, en Ampère-heure ($A h$), est voisine de 6,6
Donnée : Le Faraday : $1 F = 96\,320 \text{ C mol}^{-1}$

3) Accumulateur Lithium ion

La Toyota Prius Plug-in est, quant à elle, équipée d'un accumulateur lithium-ion d'énergie $E = 4,40 \text{ KW.h}$ et de tension $U = 207 \text{ V}$. Le temps de recharge via une prise de courant est de 90 minutes.

- a) Une « prise 16 A » (supportant un courant d'intensité maximale 16 A) suffit-il ou faut-il une « prise 32 A »
- b) En s'aidant du tableau qui suit, expliquer pourquoi Toyota a choisi d'équiper ses futures Prius d'accumulateurs lithium-ion plutôt que des accumulateurs NiMH

Type	Energie massique $W.h.kg^{-1}$	Energie volumique $kW.h.m^{-3}$	Nombre de recharges
NiMH	60-120	140-300	300-500
Li-ion	110-160	400-550	500-1000

II Potentiels de Nernst

Données pour les exercices à 25°C :

$$\frac{RT}{F} \ln = \frac{8,314 \times 298}{96320} \ln() = \frac{8,314 \times 298 \times \ln(10)}{96320} \times \log() \approx 0,06 \log ()$$

$$E^0(Fe_{(aq)}^{2+}/Fe_{(s)}) = -0,44 \text{ V}, \quad E^0(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}, \quad E^0(MnO_{(aq)}^{4-}/Mn_{(aq)}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Exercice 1 (5 points)

Définir clairement les couples, écrire les demi-équations électroniques, donner les expressions littérales puis calculer les potentiels de Nernst, à 25°C des demi-piles suivantes :

- Dihydrogène à la pression $P = 1 \text{ bar}$ et solution acide à $pH = 3$
- Lame de fer plongeant dans une solution de sulfate de fer II de concentration $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Fil de platine plongeant dans une solution de sulfate de fer II de concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et de sulfate de fer III de concentration $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- Fil de platine plongeant dans une solution de $pH = 7$ contenant des ions permanganate MnO_4^- et des ions manganèse Mn^{2+} en quantité égale
- On relie les électrolytes des deux dernières demi-piles (d et e) par un pont salin et on place un conducteur entre les deux fils de platine.
 - Faire un schéma légendé du montage en faisant apparaître le sens positif du courant ainsi que les bornes + et -.
 - Etablir l'équation bilan et calculer la constante de réaction. Que peut-on en déduire ?

Exercice 2 (3 points)

On donne les potentiels standards à 25°C pour deux couples :

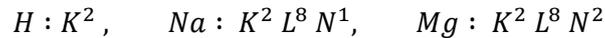
$$E_1^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(aq)}^+) = 0,16 \text{ V}, \quad E_2^0(Cu_{(aq)}^+/Cu_{(s)}) = 0,52 \text{ V}$$

Le but de l'exercice est d'en déduire le potentiel standard $E_3^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)})$

- Ecrire les demi-équations d'échange électronique associées aux trois couples
- Donner les expressions littérales des potentiels de Nernst E_1 et E_2 associés aux deux premiers couples
- En considérant un système où les trois espèces $Cu_{(aq)}^{2+}$, $Cu_{(aq)}^+$, $Cu_{(s)}$ coexistent à l'état d'équilibre et en admettant qu'il y a égalité des potentiels de Nernst des trois couples, soit $E_1 = E_2 = E_3$ en déduire $E_3^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)})$ en fonction de $E_1^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(aq)}^+)$ et $E_2^0(Cu_{(aq)}^+/Cu_{(s)})$ puis sa valeur numérique.

Corrigé

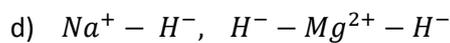
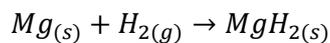
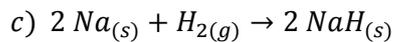
1) a) Les trois éléments obéissent à la règle de Lewis et leur structure est :



L'élément hydrogène et l'élément sodium ont donc chacun un électron sur leur dernière couche. Ils formeront une liaison. L'élément magnésium ayant deux électrons sur sa couche externe formera deux liaisons.

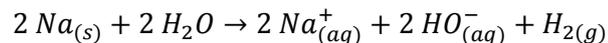
b) Hydrure de sodium : NaH

Hydrure de magnésium : MgH_2

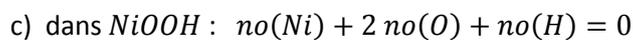


Le nombre d'oxydation de H est $-I$

2) a) Le sodium métal réagit vivement avec l'eau selon la réaction :



b) L'ion hydroxyde $HO_{(aq)}^-$ intervient comme réactif à l'électrode d'hydrure de métal.



sachant que :

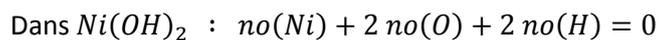
- d'une part, l'élément O est le plus électronégatif, donc son nombre d'oxydation est $-II$
- d'autre part, dans un groupe hydroxyde, l'élément hydrogène a un nombre d'oxydation de $+I$

Ainsi :

$$no(Ni) - 4 + 1 = 0$$

soit :

$no(Ni) = +III$



Ainsi :

$$no(Ni) - 4 + 2 = 0$$

soit :

$no(Ni) = +II$

L'oxydant étant l'élément de nombre d'oxydation le plus élevé, c'est $NiOOH$ et le réducteur est donc $Ni(OH)_2$

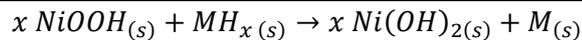
d) dans MH_x le nombre d'oxydation de M est $+x$ et celui de chacun des H : $-I$

dans M le nombre d'oxydation est 0 et dans H_2O le nombre d'oxydation de H est $+I$

Ainsi l'élément M voit par la réaction de décharge son nombre d'oxydation diminuer et l'élément H augmenter. Le premier est donc réduit et le second oxydé.

e)

f) L'équation bilan s'obtient en combinant les deux demi-équations pour éliminer les électrons, ce qui s'obtient en multipliant la première par x et en l'ajoutant à la seconde :



g) La demi-équation fait apparaître qu'il s'échange 1 mole d'électron par mole de $Ni(OH)_{2(s)}$ formé, ainsi :

$$n_{e^-} = n_{Ni(OH)_{2(s)}} = \frac{m_{Ni(OH)_{2(s)}}}{M(Ni(OH)_2)} = \frac{23}{58,7 + 2 \times (16,0 + 1,0)} \approx 2,48 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

h) La capacité en coulomb de l'accumulateur s'en déduit :

$$Q(C) = n_{e^-} F$$

Soit en Ampère-heure :

$$Q(Ah) = \frac{n_{e^-} F}{3600} = \frac{2,48 \times 10^{-1} \times 96320}{3600} \approx 6,6 \text{ Ah}$$

3) a) On rappelle les formules liant énergie E de l'accumulateur, puissance P supposée constante pendant la durée de charge t :

$$E = P t$$

D'autre part la puissance est liée à l'intensité I du courant pendant la charge sous tension constante U par :

$$P = U I$$

On en déduit :

$$I = \frac{P}{U} = \frac{E}{U t} = \frac{4\,400}{207 \times 1,5} \approx 14,2 \text{ A}$$

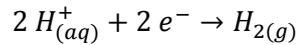
Une prise « 16A » sera donc suffisante

b) Le tableau montre que l'accumulateur Lithium-ion a une plus grande énergie massique, une plus grande énergie volumique et accepte un plus grand nombre de recharge. A encombrement identique, il sera donc plus puissant et durera plus longtemps.

II Potentiels de Nersnt

Exercice 1 :

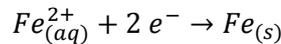
a) demi-équation :



Potentiel :

$$\begin{aligned} E &= E^0(H_{(aq)}^+, H_{2(g)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[H_{(aq)}^+]^2}{P_{H_{2(g)}}} \right) \\ &= 0 + 0,03 \times 2 \times \log \left(\frac{10^{-3}}{1} \right) = -0,18 \text{ V} \end{aligned}$$

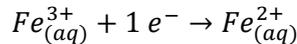
b) demi-équation :



Potentiel :

$$\begin{aligned} E &= E^0(Fe_{(aq)}^{2+}, Fe_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Fe_{(aq)}^{2+}]}{1} \right) \\ &= -0,44 + 0,03 \times \log \left(\frac{10^{-1}}{1} \right) = -0,44 - 0,03 = -0,47 \text{ V} \end{aligned}$$

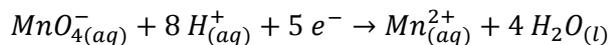
c) demi-équation :



Potentiel :

$$\begin{aligned} E &= E^0(Fe_{(aq)}^{3+}, Fe_{(aq)}^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Fe_{(aq)}^{3+}]}{[Fe_{(aq)}^{2+}]} \right) \\ &= 0,77 + 0,06 \times \log \left(\frac{10^{-3}}{10^{-2}} \right) = 0,77 - 0,06 = 0,71 \text{ V} \end{aligned}$$

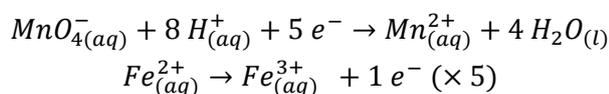
d) demi-équation :

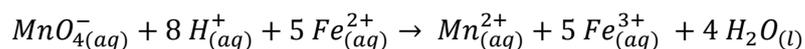


Potentiel :

$$\begin{aligned} E &= E^0(MnO_{4(aq)}^-, Mn_{(aq)}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_{4(aq)}^-] [H_{(aq)}^+]^8}{[Mn_{(aq)}^{2+}]} \right) \\ &= 1,51 + 0,012 \times 8 \times \log(10^{-7}) = 1,51 - 0,672 \approx 0,84 \text{ V} \end{aligned}$$

e) L'équation bilan s'obtient en multipliant par 5 la demi équation relative au fer et en l'addition à celle relative à l'ion permanganate :





La constante de réaction est, pour des concentrations obtenues à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}(\text{aq})] [\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]^5}{[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] [\text{H}^+(\text{aq})]^8 [\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]^5}$$

Soit en prenant le logarithme décimal :

$$\log(K) = \log\left(\frac{[\text{Mn}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] [\text{H}^+(\text{aq})]^8}\right) + 5 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]}\right)$$

Or à l'équilibre il y a égalité des potentiels de Nernst, donc :

$$1,51 + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[\text{MnO}_4^-(\text{aq})] [\text{H}^+(\text{aq})]^8}{[\text{Mn}^{2+}(\text{aq})]}\right) = 0,77 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]}\right)$$

Ainsi :

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,06}{5} \log(K)$$

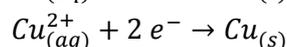
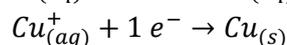
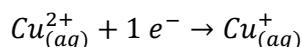
$$\log(K) = \frac{5 \times 0,74}{0,06}$$

$$K = 10^{\frac{5 \times 0,74}{0,06}} \approx 4,6 \times 10^{61}$$

La réaction est donc totale.

Exercice 2 :

a) demi-équations :



b) potentiels :

$$E_1 = 0,16 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^+(\text{aq})]}\right)$$

$$E_2 = 0,52 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[\text{Cu}^+(\text{aq})]}{1}\right)$$

c) On a par addition des deux relations précédentes :

$$E_1 + E_2 = 0,68 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Cu_{(aq)}^{2+}]}{[Cu_{(aq)}^+]} \times \frac{[Cu_{(aq)}^+]}{1} \right) = 0,68 + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Cu_{(aq)}^{2+}]}{1} \right)$$

Or :

$$E_1 + E_2 = 2 E_3$$

Donc :

$$E_3 = 0,34 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu_{(aq)}^{2+}]}{1} \right)$$

D'autre part :

$$E_3 = E_3^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[Cu_{(aq)}^{2+}]}{1} \right)$$

On en déduit :

$$E_3^0(Cu_{(aq)}^{2+}/Cu_{(s)}) = 0,34 V$$