



Les piles électrochimiques

Sujet 1

Bac STL SPCL --- Métropole juin 2016

Un navigateur décide d'entreprendre la traversée de l'Atlantique en solitaire à bord d'un bateau à voiles. Au cours de cette aventure, il a besoin de connaître avec précision sa position. Pour cela, le bateau est équipé d'un récepteur GPS (Global Positioning System)

Données physicochimiques :

Constante de Faraday (charge d'une mole d'électrons) : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

Masse molaire du lithium : $M_{\text{Li}} = 6,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante du gaz parfait : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Conversion d'unité de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Potentiel standard d'électrode du couple Li^+/Li par rapport à l'ESH : $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^{\circ} = -3,04 \text{ V}$

Rappel : à 25°C , $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,059 \times \log(x)$

Le système de localisation GPS embarqué sur le bateau doit être alimenté par une tension élevée. La pile utilisée ici est une pile au lithium-chlorure de thionyle (Li-SOCl₂) ou pile LTC. Le document ci-dessous regroupe des données relatives à différents matériaux utilisés dans la conception de piles.

Caractéristiques de quelques matériaux constitutifs d'une pile

| Matériau | Capacité massique ⁽¹⁾ (A·h·kg ⁻¹) | Masse volumique (g·cm ⁻³) | Potentiel standard par rapport à l'ESH ⁽²⁾ (V) |
|-----------|---|--|--|
| Lithium | 3889 | 0,53 | - 3,04 |
| Aluminium | 2980 | 2,70 | - 1,66 |
| Zinc | 820 | 7,14 | - 0,76 |
| Cadmium | 477 | 8,65 | - 0,40 |

(1) Quantité maximale d'électricité que peut fournir la pile par kilogramme du matériau la constituant. L'ampère-heure (A·h) est une unité de mesure de charge électrique (1 A·h = 3600 C).

(2) Électrode Standard à Hydrogène

1. Informations sur les piles au lithium

À partir du document précédent, expliquer pourquoi le lithium (associé à une électrode de potentiel positif) est le matériau le mieux adapté à la conception d'une pile utilisée pour l'alimentation du récepteur GPS. Trois arguments sont attendus.

2. Fonctionnement d'une pile au lithium

La pile LTC utilisée ici est constituée :

- d'une électrode de lithium métal,
- d'une électrode constituée de carbone poreux rempli de chlorure de thionyle (SOCl₂) et de tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl₄ avec $[\text{Li}^+] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

L'électrode de lithium présente un potentiel $E_{\text{Li}} = -3,16 \text{ V}$ (à 25°C).

Lors du fonctionnement de la pile, l'électrode de carbone est le siège de la réaction électrochimique dont l'équation est : $2 \text{SOCl}_2 + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{Cl}^- + \text{SO}_2 + \text{S}$.

Dans les conditions d'utilisation de la pile, l'électrode de carbone adopte un potentiel $E_{\text{carbone}} = +0,65 \text{ V}$.

2.1. Écrire la demi-équation électronique pour le couple Li^+ / Li .

Écrire l'expression littérale du potentiel E_{Li} à l'aide de la relation de Nernst, et retrouver la valeur donnée ci-dessus.

2.2. Calculer la force électromotrice de la pile dans ces conditions de fonctionnement.

2.3. Écrire l'équation d'oxydoréduction de fonctionnement de la pile.

2.4. Indiquer quelle électrode constitue l'anode et quelle électrode constitue la cathode. Justifier la réponse.

3. Durée de fonctionnement du récepteur GPS

Le navigateur estime que sa traversée de l'Atlantique durera au moins 22 jours. Il cherche donc à déterminer l'autonomie des piles au lithium. On considère que le récepteur GPS est alimenté par une pile contenant une masse $m = 1,20 \text{ g}$ de lithium métallique.

3.1. Le lithium est le réactif limitant lors du fonctionnement de la pile. En déduire que la charge électrique ou quantité d'électricité Q débitée par la pile une fois que tout le lithium aura été consommé vaut $Q = 1,68 \times 10^4 \text{ C}$.

3.2. Sachant que l'intensité I fournie au récepteur GPS vaut $I = 10,00 \text{ mA}$, vérifier qu'il présente une autonomie $\tau = 19,4$ jours.

3.3. L'incertitude U_τ sur l'autonomie peut être calculée à l'aide de l'expression ci-contre :

$$\frac{U_\tau}{\tau} = \sqrt{\left(\frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}}\right)^2 + \left(\frac{U_I}{I}\right)^2}$$

Sachant que $\frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ et que $\frac{U_I}{I} = 0,2 \cdot 10^{-2}$, en déduire que l'incertitude sur l'autonomie peut être

calculée de façon simplifiée à l'aide de l'expression suivante : $\frac{U_\tau}{\tau} = \frac{U_{m_{\text{Li}}}}{m_{\text{Li}}}$

3.4. Écrire la valeur de l'autonomie τ sous la forme : $\tau_{\text{estimée}} = \tau \pm U_\tau$.

3.5. Indiquer si l'autonomie du récepteur GPS paraît suffisante. Argumenter la réponse

Une alternative aux sources d'énergie fossile est l'utilisation sources d'énergie renouvelables. Parmi celles-ci, la technologie prometteuse des cellules photovoltaïques à colorant a toute sa place. Depuis leur découverte en 1991 par les professeurs Michael Grätzel et Brian O' Reagan, ces cellules photovoltaïques à colorant ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche et commencent à être commercialisées. Malgré un rendement énergétique assez faible, les cellules photovoltaïques à colorant présentent plusieurs atouts par rapport aux cellules « traditionnelles » à base de silicium. En effet, leur procédé de fabrication est plus simple, beaucoup moins énergivore et ne nécessite que des matériaux peu coûteux. De plus, la flexibilité, la légèreté et la semi-transparence des cellules à colorant leur ouvrent un vaste champ d'applications.

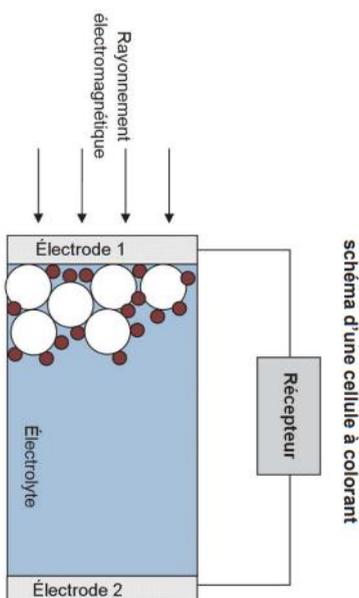


PARTIE A : fabrication et fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant

1. Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant

Le principe de fonctionnement d'une cellule à colorant est décrit dans le document ci-contre

1.1. En vous aidant du document, indiquer sur le document ci-dessous, le sens de parcours des électrons ainsi que le sens conventionnel du courant électrique, à l'extérieur de la cellule.

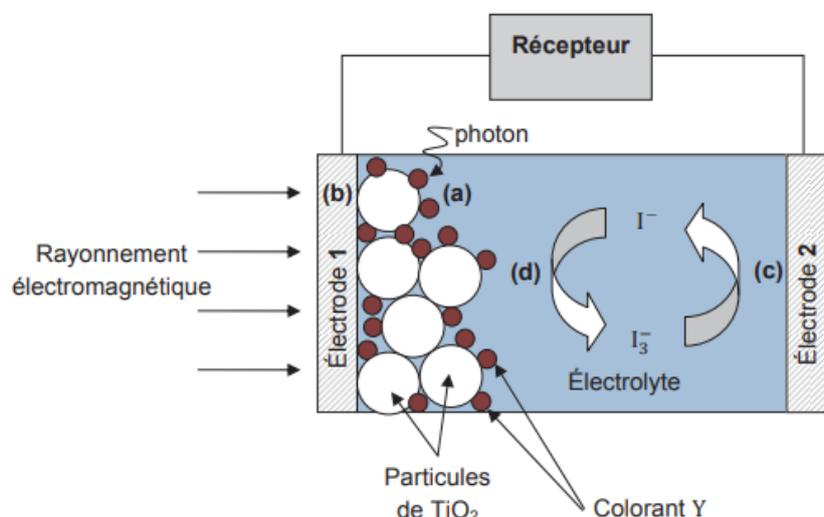


Document 1 : principe de fonctionnement d'une cellule à colorant

Comme le montre le schéma ci-dessous, une cellule à colorant est constituée d'un électrolyte, généralement une solution contenant des ions iodure I^- et triiodure I_3^- , placé entre deux électrodes transparentes. Sur l'une de ces électrodes (électrode 1), des particules de dioxyde de titane TiO_2 ont été déposées et un colorant Y est fixé à la surface de ces particules.

Le colorant Y assure l'absorption du rayonnement électromagnétique. Lorsqu'un photon est absorbé par une molécule de colorant (voir indication (a) sur le schéma), celle-ci transite vers un état excité Y^* puis perd un électron et devient Y^+ ($Y \xrightarrow{\text{photon}} Y^* \longrightarrow Y^+ + e^-$).

Les électrons alors libérés traversent la fine couche de dioxyde de titane jusqu'à l'électrode 1, puis ils sont injectés dans le circuit électrique externe (voir indication (b)) : il y a apparition d'un photocourant. Sur l'électrode 2, les électrons sont récupérés et entraînent la réduction des ions triiodure en ions iodure (voir indication (c)). Enfin, les ions iodure réagissent avec le colorant ionisé Y^+ qui retourne à son état initial (voir indication (d)), ce qui clôt le « cycle redox » et fait revenir le système à son état initial. Au final, la lumière provoque l'apparition d'un courant électrique mais aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule.



1.2. Indiquer le type de réaction se produisant à l'électrode 1 et à l'électrode 2. Identifier alors la cathode et l'anode.

1.3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction à l'électrode 2.

1.4. En vous aidant du document précédent, donner l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodures I^- et le colorant ionisé Y^+ . Expliquer alors pourquoi on peut dire que le colorant est régénéré.

2. Étude de l'électrolyte

L'électrolyte de la cellule photovoltaïque est préparé à partir de

- 8,0 g d'iodure de potassium KI

- 50,0 mL d'eau

- et de deux petites billes de diiode I_2 de masse totale 0,0150 g

L'électrolyte est constitué d'espèces appartenant au couple d'oxydoréduction I_3^-/I^- en solution dans un solvant. Le choix du solvant est fondamental car il influence le rendement de photoconversion de la cellule. Il est possible d'utiliser l'acétonitrile comme solvant.

2.1. En utilisant le document ci-contre, expliquer pourquoi il peut être préférable d'utiliser l'eau comme solvant, bien que le rendement de photoconversion soit plus faible qu'avec l'acétonitrile.

| Document 2 : fiche toxicologique de l'acétonitrile | |
|---|---|
|  | DANGER H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables. H 332 – Nocif par inhalation. H 312 – Nocif par contact cutané. H 302 – Nocif en cas d'ingestion. H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux. |

2.2. Écrire l'équation de dissolution de l'iodure de potassium KI dans l'eau.

2.3. À l'aide du document ci-contre, justifier la dissolution complète des 8,0 g d'iodure de potassium solide dans les 50,0 mL d'eau.

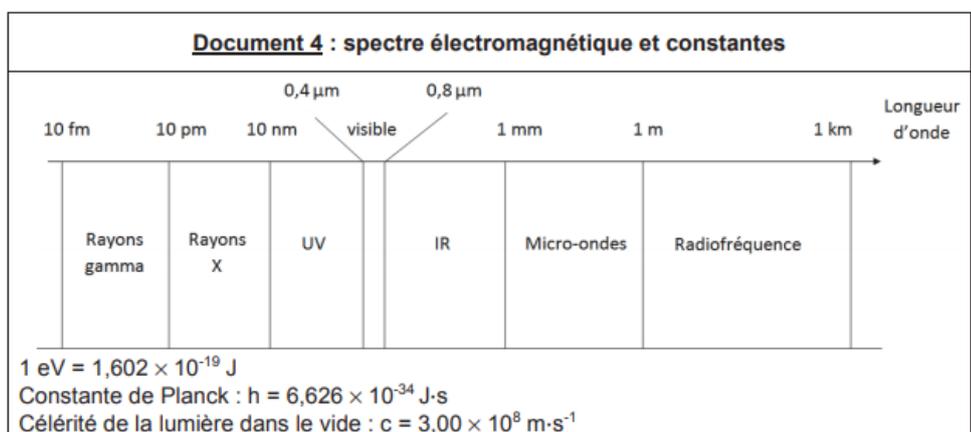
| Document 3 : solubilités et masse molaire. |
|---|
| Solubilités : <ul style="list-style-type: none">• Dans une solution d'iodure de potassium, le diiode se trouve sous la forme I_3^-. La solubilité du diiode dans une solution d'iodure de potassium est alors plusieurs centaines de fois plus grande que dans l'eau.• La solubilité de l'iodure de potassium dans l'eau est de $8,61 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. |
| Masse molaire de l'iodure de potassium : $166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

2.4. À l'aide du document précédent, expliquer pourquoi l'électrolyte est constitué d'espèces appartenant au couple d'oxydoréduction I_3^-/I^- et non au couple I_2/I^-

PARTIE B : performances d'une cellule photovoltaïque à colorant

1. Étude de l'oxyde de Titane TiO_2

L'oxyde de titane TiO_2 déposé sur l'une des électrodes est un matériau peu cher, abondant et non toxique dans les conditions d'utilisation de la cellule à colorant. Il absorbe les photons d'énergie supérieure à 3,4 eV. Il est donc insensible à la lumière visible.



- À l'aide du document ci-dessus, expliquer pourquoi le TiO_2 est insensible à la lumière visible.

2. Rendement d'une cellule à colorant

Une cellule à colorant convertit de l'énergie lumineuse en énergie électrique. On parle de photoconversion. Les performances d'une cellule sont évaluées à partir du calcul du rendement de photoconversion η .

On considère une cellule à colorant de 1 cm^2 de surface. La puissance lumineuse incidente P_i pour valeur $P_i = 100 \text{ mW}$. Pour cette puissance lumineuse incidente et dans le cadre d'une utilisation optimale, on mesure la tension et l'intensité du courant circulant dans la cellule.

On obtient les mesures suivantes, les incertitudes $U(U_e)$ et $U(I_e)$ étant données avec un intervalle de confiance de 95 % : $U_e = (0,73 \pm 0,02) \text{ V}$; $I_e = (8,20 \pm 0,41) \text{ mA}$

2.1. Calculer la puissance électrique P_e fournie par la cellule à colorant.

2.2. En déduire le rendement de photoconversion de cette cellule noté η .

2.3. L'incertitude $U(P_e)$ sur la détermination de la puissance électrique fournie par la cellule, associée à un intervalle de confiance de 95 %, peut être calculée grâce à la relation suivante :

$$U(P_e) = P_e \times \sqrt{\left(\frac{U(U_e)}{U_e}\right)^2 + \left(\frac{U(I_e)}{I_e}\right)^2}$$

Calculer l'incertitude $U(P_e)$ et donner un encadrement de la puissance électrique P_e fournie par la cellule.

2.4. En tenant compte de l'incertitude $U(P_e)$ déterminer le nombre minimum de cellules N de ce type à utiliser, pour être certain du bon fonctionnement d'un baladeur mp3 de puissance $P_b = 0,30 \text{ W}$.

| | |
|----------------|-------------------------------|
| Sujet 3 | Bac S --- Afrique 2007 |
|----------------|-------------------------------|

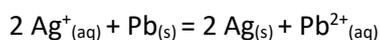
1. La pile étudiée et son fonctionnement

On introduit dans un bécher(1) un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$; $2 \text{ NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge une lame de plomb.

Dans un second bécher(2), on verse un volume $V_2 = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$; $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle plonge un fil d'argent.

On dispose également d'un pont salin.

On admet que la transformation chimique permettant à cette pile de fonctionner est décrite par la réaction:



La constante d'équilibre associée à cette réaction est $K = 6,8 \times 10^{28}$

1.1. Schématiser la pile que l'on peut construire avec ce matériel.

1.2. Définir et calculer le quotient de réaction initial du système mis en jeu lors de la fabrication de la pile.

1.3. Rappeler le critère d'évolution spontanée d'un système chimique.

1.4. On branche une résistance aux bornes de la pile. En utilisant le critère d'évolution spontanée, indiquer en justifiant si la pile peut délivrer un courant électrique.

1.5. Calculer les potentiels des électrodes d'argent et de plomb, puis en déduire la f.e.m de la pile

Potentiels standards : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$; $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

1.6. Donner, en justifiant, la polarité de la pile

2. Après une heure d'utilisation

La réaction se déroulant à l'électrode de plomb peut-être modélisée par : $\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$.

La pile fonctionne pendant une heure en fournissant un courant d'intensité constante $I = 65 \text{ mA}$.

Données :

Le faraday : valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons $1 F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge électrique élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

2.1. Calculer la quantité d'électricité Q échangée pendant une heure d'utilisation.

2.2. Calculer la quantité de matière d'électrons n_e échangée pendant cette durée.

2.3. Calculer la quantité de matière $n(\text{Pb}^{2+})$ d'ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ formée pendant cette durée.

2.4. Calculer la concentration finale en ions $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ notée $[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]_f$ dans le bécher (1).

3. Dosage des ions argent dans le bécher (2)

On désire maintenant déterminer la valeur de la concentration finale en ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$, notée $[\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}]_f$ en réalisant le dosage des ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ présents dans le bécher (2).

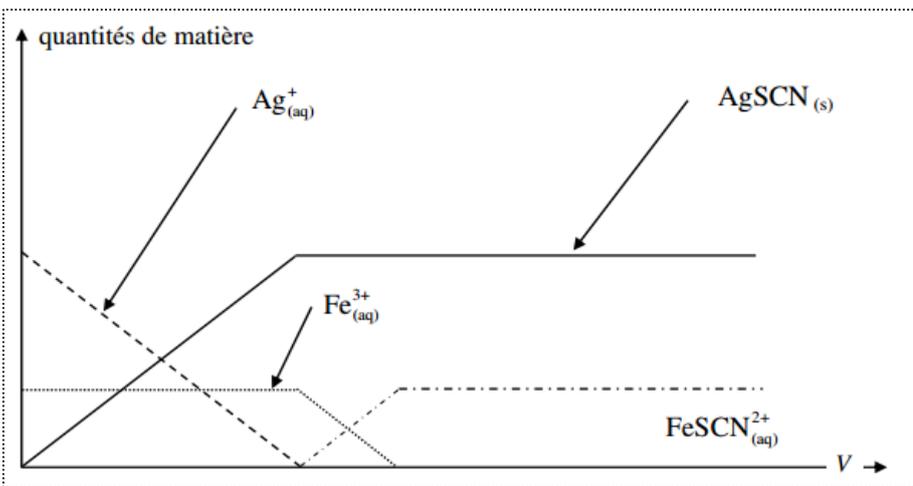
3.1. Réflexions sur le protocole expérimental

On dispose d'une solution contenant des ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$ et des ions $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, on ajoute progressivement à ce mélange une solution contenant des ions thiocyanate $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$.

Les réactions possibles sont les suivantes :

réaction (a) : $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} = \text{AgSCN}_{(\text{s})}$ ↪ il se forme un précipité blanc.

réaction (b) : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{SCN}^{-}_{(\text{aq})} = \text{FeSCN}^{2+}_{(\text{aq})}$ ↪ il se forme un complexe rouge sang.



Un logiciel permet de simuler les quantités de matière des espèces présentes dans la solution au fur et à mesure de l'ajout d'un volume V de solution de thiocyanate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})}$; $\text{SCN}^{-}_{(\text{aq})}$)

a) Les réactions (a) et (b) ne se déroulent pas simultanément. Justifier cette affirmation en indiquant laquelle se déroule en premier.

b) Cette méthode permet de titrer les ions $\text{Ag}^{+}_{(\text{aq})}$. Indiquer comment est repérée l'équivalence de ce dosage.

3.2. Application aux ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ contenus dans le bécher (2) après une heure d'utilisation de la pile

On prélève un volume $V_p = 20,0 \text{ mL}$ de la solution contenue dans le bécher (2) que l'on introduit dans un erlenmeyer. On ajoute à ce prélèvement $3,0 \text{ mL}$ de solution de sulfate de fer(III) ($2 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$; $3 \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration adaptée. Une solution de thiocyanate de potassium telle que $[\text{SCN}^-_{(\text{aq})}] = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, placée dans une burette, est progressivement ajoutée au contenu de l'erlenmeyer.

L'équivalence est repérée lorsque le volume ajouté $V_{eq} = 7,5 \text{ mL}$.

a) Avec quelle verrerie faut-il prélever le volume V_p ?

b) En déduire la valeur de $[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]$ dans ce même bécher.

4. L'équilibre chimique est-il atteint ?

4.1. En utilisant les valeurs de $[\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}]_f$ (question 2.4) et $[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]$ (question 3.2.b), indiquer si l'équilibre chimique est atteint ou si la pile continue de fournir du courant.

4.2. Calculer les nouveaux potentiels des électrodes après 1 h d'utilisation et en déduire la f.e.m de la pile

| | |
|----------------|---------------------------------|
| Sujet 4 | Bac S --- Polynésie 2012 |
|----------------|---------------------------------|

La pile étudiée est une pile diode - zinc.

Elle est composée de deux demi-piles reliées par un pont salin, papier filtre imbibé d'une solution de chlorure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$).

La première demi-pile (compartiment 1) est constituée d'une lame de zinc plongeant dans $V_1 = 100 \text{ mL}$ de solution contenant des ions zinc à la concentration molaire $[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La seconde demi-pile (compartiment 2) est constituée d'une lame de platine plongeant dans $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution brune contenant du diiode de concentration molaire $[\text{I}_{2(\text{aq})}]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et des ions iodure de concentration molaire $[\text{I}^-_{(\text{aq})}]_0 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'électrode de platine ne subit aucune altération chimique lorsque la pile fonctionne. On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série comme indiqué sur le schéma ci-dessus.

Données :

Couples oxydant réducteur : I_2/I^- ; Zn^{2+}/Zn ; Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

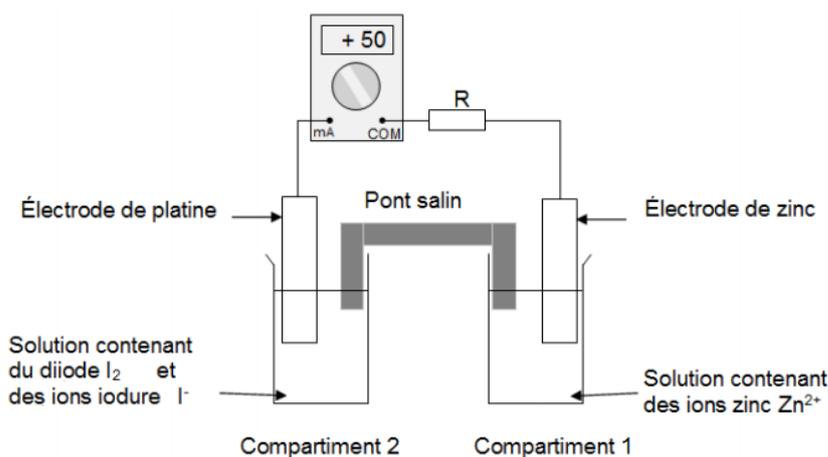
Potentiels standards : $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$; $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

1. Réalisation de la pile

1.1. Sur le schéma, indiquer le sens conventionnel du courant, le sens de déplacement des électrons et les polarités de la pile. Justifier.

1.2. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes et préciser la nature de ces réactions.

1.3. En déduire l'équation globale de fonctionnement de la pile.



1.4. Calculer les potentiels des électrodes et en déduire la f.e.m de la pile

2. Étude de la pile

2.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial Q_{ri} et calculer sa valeur.

2.2. La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction ayant pour réactifs le zinc métal et le diiode en solution aqueuse est $K = 10^{46}$ à la température $T = 25\text{ °C}$. Prévoir le sens d'évolution spontanée du système chimique constituant la pile.

2.3. Que peut-on dire de l'évolution de la concentration molaire en diiode dans le compartiment 2 lorsque la pile fonctionne ? Justifier à partir de l'expression du quotient de réaction Q_r .

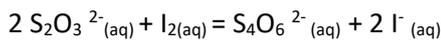
3. Durée de fonctionnement de la pile

On laisse fonctionner la pile pendant la durée Δt .

On suppose que l'intensité I du courant débité par la pile reste constante et égale à 50 mA. Pour déterminer la quantité de matière de diiode ayant été consommée pendant le fonctionnement de la pile, on dose le diiode restant dans le compartiment 2 de la pile avec une solution incolore de thiosulfate de sodium ($2\text{ Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 2,0 \times 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$.

On précise que la couleur brune de la solution du compartiment 2 est due à la présence de diiode, seule espèce colorée mise en jeu. Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est $V_{1,E} = 14,7\text{ mL}$.

L'équation de la réaction servant de support au dosage est :



3.1. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental de dosage.

3.2. Définir l'équivalence d'un dosage. Comment la repère-t-on ici ?

3.3. Déterminer la valeur de la quantité de matière $n_{\text{I}_2(\text{dosé})}$ de diiode restant dans le compartiment 2 avant le dosage.

3.4. En déduire la quantité de matière $n_{\text{I}_2(\text{cons})}$ de diiode consommé lors du fonctionnement de la pile.

3.5. En déduire la quantité d'électrons échangée pendant le fonctionnement de la pile.

3.6. En déduire la durée Δt de fonctionnement de la pile.