

PSI* 2023 - 2024

TD Chimie N°2

EXERCICE 1 : Oxydation du plomb

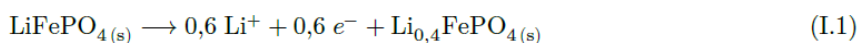
On donne $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$

- Une lame de plomb décapée est plongée dans une solution aqueuse désaérée d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; quelle réaction s'attend-on à observer ? En réalité on ne met en évidence, au mieux, qu'un très faible dégagement gazeux. Tracer qualitativement les courbes courant-tension rendant compte de ce comportement.
- Si, dans les mêmes conditions, on touche la lame de plomb avec un fil de platine, on observe un abondant dégagement gazeux et une attaque de la lame. Expliquer, toujours en traçant qualitativement des courbes intensité-potential.

EXERCICE 2 : Accumulateur Lithium-Fer-Phosphate (Centrale PSI 2023 – extrait)

Les questions 1 à 4 seront traitées lors d'un TD ultérieur ; il n'est quand même pas inutile de lire la totalité du sujet pour s'imprégner du contexte...

Les batteries Li-ion LiFePO_4/C ont une densité d'énergie quatre fois supérieure à celle des batteries au plomb. Elles sont actuellement utilisées dans les voitures électriques et les smartphones. Un accumulateur est constitué d'une électrode en lithium fer phosphate (LiFePO_4) et d'une électrode de graphite (C). En fonctionnement, l'électrode LiFePO_4 ne peut pas être complètement dé-lithiée et la quantité de matière en ions Li^+ effectivement extraite est de seulement 0,6 mol. On considère que les deux demi-équations suivantes modélisent les réactions qui se déroulent aux électrodes :



- Q 1. Identifier, en justifiant, la réaction se déroulant à l'anode et celle à la cathode.
- Q 2. Écrire l'équation bilan de la pile en fonctionnement.
- Q 3. En utilisant une approche électrochimique, proposer une estimation de la masse d'un accumulateur 18650 de capacité spécifique $2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$.
- Q 4. La masse d'un tel accumulateur est mesurée à $m = 45,5 \text{ g}$. Proposer une explication de la différence avec la masse obtenue à la question précédente.

Des courbes densité de courant-potential, comme celle simplifiée proposée en figure 2, permettent de mieux connaître les limites de l'électrode employée. Le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) dont le domaine d'inertie électrochimique est compris entre les potentiels $E_{\text{EPC},1} = -3,0 \text{ V}$ et $E_{\text{EPC},2} = 2,1 \text{ V}$. Par convention, l'abscisse des courbes densité de courant-potential utilisant le lithium est le potentiel évalué par rapport au potentiel standard du couple $\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$.

- Q 5. Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer une courbe courant-potential.
- Q 6. Attribuer à la portion (a) de la courbe la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire en s'appuyant notamment sur les données numériques.
- La diminution de courant sur la portion (b) est attribuée à un phénomène de passivation à la surface de l'électrode accompagné d'une transition de phase.
- Q 7. Proposer une explication de l'augmentation brutale de la densité de courant sur la portion (c) de la courbe.
- Q 8. Tracer l'allure de la branche de réduction du couple $\text{Li}^+/\text{LiC}_{6(s)}$ pour une électrode en graphite plongeant dans de l'EPC avec une concentration en ions Li^+ de $C_0 = 4,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On supposera que le couple considéré correspond à un système rapide. Justifier l'intérêt d'utiliser des concentrations élevées.

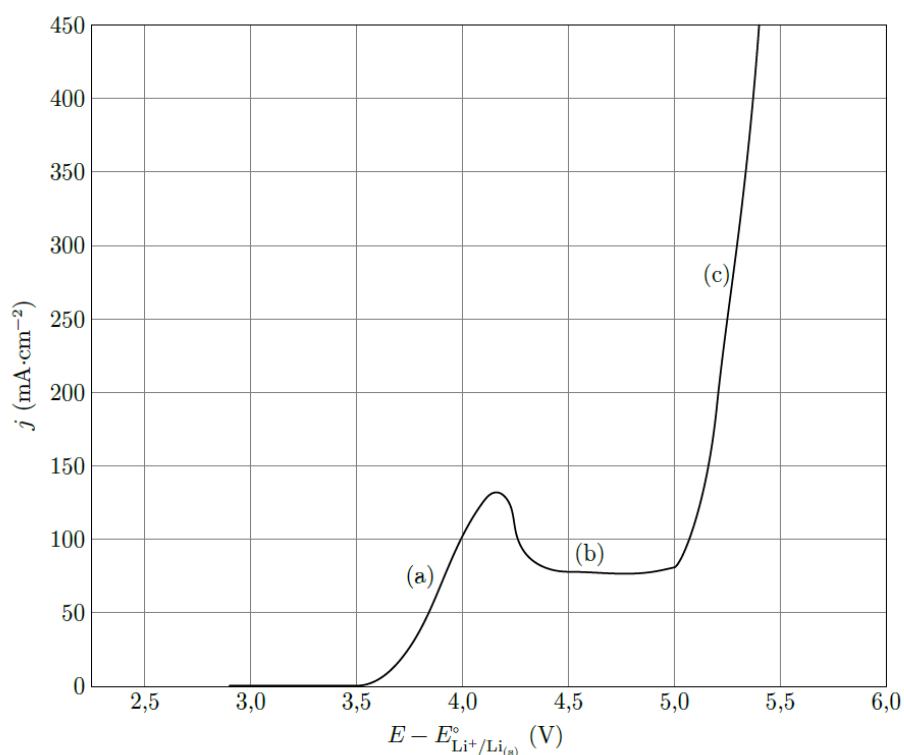


Figure 2 Courbe densité de courant-potential simplifiée d'une électrode de $\text{LiFePO}_{4(s)}$, le solvant utilisé est l'éthyl-propyl-carbonate (EPC) contenant des ions Li^+ à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données

Valeurs relatives à l'accumulateur 18650

- Capacité spécifique $Q = 2600 \text{ mA}\cdot\text{h}$
- Tension $U = 3,7 \text{ V}$
- Masse $m = 45,5 \text{ g}$
- Diamètre $d = 18 \text{ mm}$
- Hauteur $h = 65 \text{ mm}$
- Résistance interne $r = 7,7 \text{ m}\Omega$
- Capacité thermique massique $c_p = 0,73 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Conductivité thermique $\lambda = 0,40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Grandeurs générales

- Masses molaires

	Li	Fe	P	C	O	H
$M \text{ (g}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	6,9	55,8	31,0	12,0	16,0	1,0

- Potentiels standards

	$\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiFePO}_{4(s)}$	$\text{Li}^+/\text{LiC}_{6(s)}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-3,0	0,6	-2,9

EXERCICE 3 : Préparation de l'électrolyse du zinc (Mines-Ponts extrait)

12- Selon la concentration en zinc, la courbe intensité-potentielle relative au couple Zn^{2+}/Zn peut avoir des allures différentes (figure 4). Comment s'appelle le segment AB ? Expliquer sa présence (vous pourrez vous aider d'un schéma).

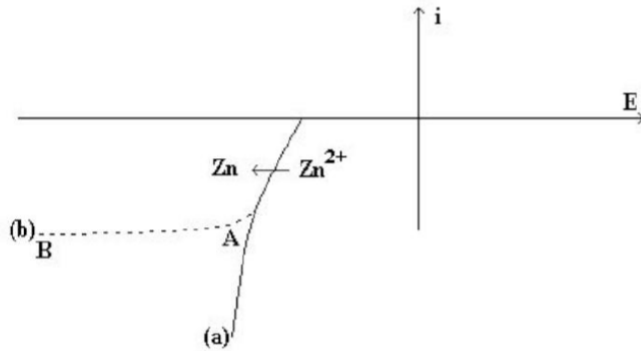


Figure 4 : courbes intensité-potentielle du zinc
 a) Zn^{2+} concentré
 b) Zn^{2+} dilué

Compléter la courbe (b) lorsque l'on diminue encore le potentiel appliqué à l'électrode.

Données :

- $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$
- $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ V}$
- $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$
- $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$
- $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$

Après avoir transformé le sulfure de zinc ainsi que les impuretés métalliques (Fe, Co, Ni, Cu et Cd) en oxydes, on procède à une première étape de lixiviation acide pour mettre en solution les métaux contenus dans le minerai.

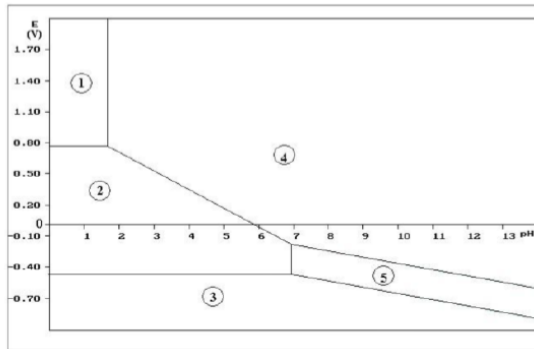


Figure 3 : diagramme potentiel-pH simplifié du fer

1 = Fe^{3+} ; 2 = Fe^{2+} ; 3 = Fe ; 4 = $Fe(OH)_3(s)$; 5 = $Fe(OH)_2(s)$

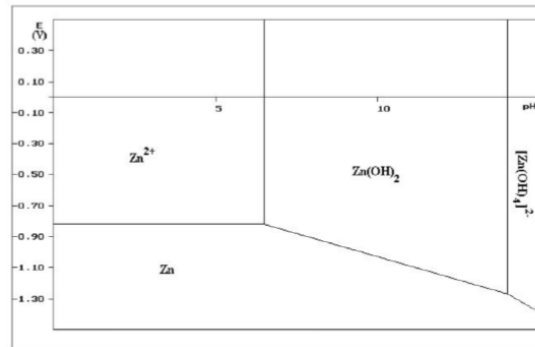


Figure 2 : diagramme potentiel-pH du zinc

13- Ecrire les équations de mises en solution de ZnO et FeO par l'acide sulfurique H_2SO_4 . Sous quelles formes se trouvent alors le zinc et le fer ?

Pour éliminer l'élément fer du mélange, on injecte du dioxygène à la solution. Puis on amène le pH de la solution autour de 5.

14- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu entre l'élément fer sous la forme soluble précédente et le dioxygène. Justifier que l'on puisse facilement éliminer l'élément fer par ce procédé.

Il existe d'autres impuretés que le fer. On ne prendra en compte que les espèces suivantes : Cd^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} . On procède alors à une étape de cémentation ; pour cela on introduit dans la solution du zinc en poudre.

15- A l'aide de la figure 5, justifier le procédé en écrivant les équations bilans des différentes réactions. Sous quelles formes sont alors les impuretés ? Comment peut-on les éliminer ?

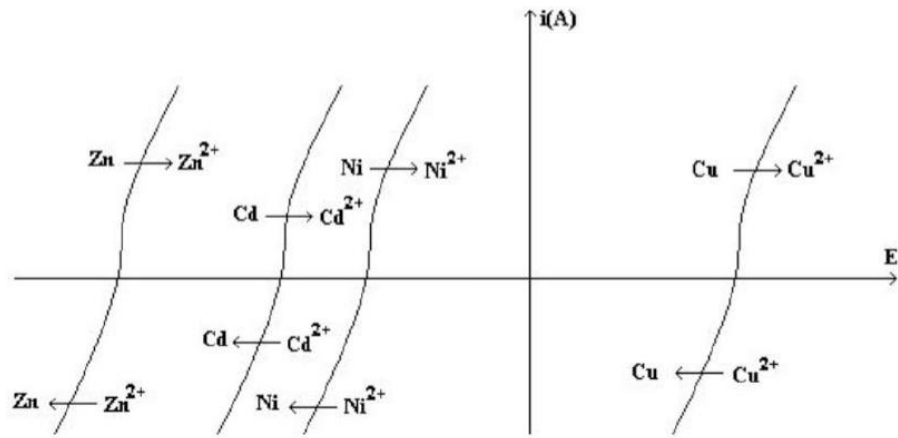


Figure 5 : courbes intensité-potentiel pour différents métaux