

Module HACH932C : Electrochimie du solide

pour l'énergie et l'environnement

Session 1 : 4 janvier 2023

Partie 2 du cours (M. Cretin)

1- – Piles à combustible à électrolyte solide (cours 8 points)

- 1.1 Donner le principe de fonctionnement d'une pile à combustible H_2/O_2 à électrolyte solide céramique en précisant l'électrolyte très souvent utilisé. Donner les réactions anodique, cathodique et globale Quel catalyseur est couramment utilisé ? Quelle est l'ordre de grandeur de la température de fonctionnement ?
- 1.2 Donner l'expression de la force électromotrice (tension sous courant nul) de la pile à combustible H_2/O_2 , en fonction des pressions partielles de H_2O , H_2 et O_2 et en fonction de l'enthalpie standard de formation de l'eau.
- 1.3 Tracer l'allure des courbes intensité/potentiel des deux électrodes en fonctionnement spontané (mode pile). Donner l'expression de la force électromotrice (tension sous courant nul) en fonction des potentiels d'équilibre. En identifiant les surtensions anodique et cathodique sur vos courbes, donner l'expression de la tension de cellule pour un courant donné en fonction de ces surtensions, des potentiels d'équilibre et du courant.
- 1.4 Tracer l'allure des courbes intensité/potentiel des deux électrodes en fonctionnement forcé (mode électrolyseur). Donner l'expression de la tension de cellule pour un courant donné en fonction des surtensions, des potentiels d'équilibre et du courant.
- 1.5 Identifier les raisons pour lesquelles un système électrochimique de conversion d'énergie n'est pas forcément réversible.

2 – Thermodynamique : Capteur à électrolyte solide : (6 points)

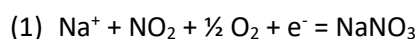
2.1. On se propose d'étudier le capteur potentiométrique à NO_2 suivant, mettant en jeu une céramique conductrice par les ions Na^+ , le NASICON.

La chaîne électrochimique est la suivante :

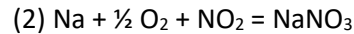
Na (référence) / NASICON (conducteur par Na^+) / $NaNO_3$ (couche poreuse) / Au, NO_2 (gaz analysé), O_2

NASICON est l'électrolyte solide conducteur par l'ion Na^+ et on pourra nommer α , β et γ les interfaces Na/NASICON, NASICON/ $NaNO_3$ et $NaNO_3$ /Au. Les prises de potentiel sont effectuées au niveau du sodium et de l'or. La couche de $NaNO_3$ est poreuse pour permettre l'échange gazeux à l'électrode de mesure.

La réaction à l'électrode de mesure est la suivante :



- a- Donner l'expression analytique de la fem ΔE délivrée par le capteur en fonction des pressions partielles P_{O_2} et P_{NO_2} et de la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ ($= -52,04$ kJ/mol) de la réaction suivante :



On assimilera l'activité des constituants gazeux à leur pression partielle exprimée en bar et on considérera que les potentiels chimiques des électrons sont égaux dans le sodium et dans l'or.

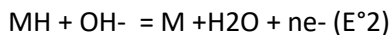
- b- Pour une température de 150°C , le capteur délivre une tension de 92 mV en présence d'air polluée par NO_2 . Connaissant la valeur de l'enthalpie standard de la réaction (2) ($\Delta_r G^\circ = -52,04$ kJ/mol) et sachant que $P_{O_2} = 0,21$ bar, calculer la teneur en NO_2 de l'air polluée.

3 Cinétique : Accumulateur (6 points)

Un accumulateur Ni/MH est constitué de deux électrodes, la première est à base des hydroxydes insolubles $\text{Ni}(\text{OH})_3$ et $\text{Ni}(\text{OH})_2$. La seconde est constituée d'un alliage métallique appelé ici M capable de stocker le gaz hydrogène. Les deux électrodes sont en contact d'un électrolyte alcalin à la concentration 1 mol.L^{-1} .

3. 1. Sachant qu'à la première électrode qui fonctionne comme cathode, l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_3$ est réduit en hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (couple de potentiel normal E°_1), écrire la $\frac{1}{2}$ réaction cathodique. Calculer le potentiel de Nernst de la cathode à partir de E°_1 .

3. 2. A la seconde électrode fonctionnant comme anode, on considère que l'hydrogène stocké dans l'alliage M est oxydé en H_2O selon la $\frac{1}{2}$ réaction que l'on demande d'équilibrer (c'est-à-dire de déterminer n sachant que seul H change de degré d'oxydation).



3. 3. Calculer le potentiel de Nernst de l'anode et en déduire la force électromotrice de l'accumulateur. Ecrire la réaction interne se déroulant dans l'accumulateur pendant la décharge et calculer sa constante d'équilibre exprimée à partir des potentiels normaux des deux couples. Quelle est la réaction correspondant à la charge de l'accumulateur ?

3. 4. Comment varie la concentration de l'électrolyte alcalin pendant la décharge de l'accumulateur ?

3. 5. Représenter qualitativement les caractéristiques $i=f(E)$ des deux électrodes et positionner ces courbes par rapport aux potentiels d'équilibre (matérialiser clairement la présence ou l'absence de palier de diffusion). Préciser les parties utiles de ces courbes pendant la décharge de l'accumulateur.

Question bonus : 3. 6. Donner la capacité massique de cet accumulateur en Ah/kg de $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

On donne :

Les systèmes électrochimiques mis en présence ont une cinétique d'échange d'électrons rapide.
 $2,3RT/F=0,06$ à 25°C , $F=96500$ C/mol, $E^\circ_1 > E^\circ_2$ et $M_{\text{Ni}} = 59\text{g/mol}$.