

## Interrogation de cours en temps libre Electrochimie : Electrolyse, piles et accumulateurs (Cours et analyse documentaire)

1. Rappelez les définitions d'une anode et d'une cathode.
  
2. Pourquoi l'intensité du courant électrique circulant entre les deux électrodes est-elle proportionnelle à la vitesse de réaction d'oxydoréduction ?
  
3. Placez sur deux diagrammes  $j(V)$  les courbes correspondant à la réduction et à l'oxydation :
  - 3.a. dans le cas d'une électrolyse (pas de possibilité de réaction spontanée)
  - 3.b. dans le cas d'une pile débitant spontanément.
 (On veillera à placer les  $E^\circ, E, \eta_a, |\eta_c|$ , la densité de courant seuil  $j_s$ , on choisira arbitrairement un point de fonctionnement de l'ensemble ( $j_a, \Delta V$ ) et on donnera les polarités de l'anode et la cathode)



**NOM :**

4. Justifiez la différence entre le  $\Delta V$  repéré à la question précédente et le  $\Delta U$  (même si cette notation est malheureuse et devrait être renommée U) du document « Cellules électrochimiques : aspect thermodynamique et cinétique » de D.Devilliers et E. Mahé. Explicitez le terme supplémentaire.
  
5. Définissez le rendement faradique  $\phi$  et montrez que  $\gamma$  est bien le rendement énergétique électrochimique (*très mauvaise expression voire confusion des auteurs avec le rendement en tension*)
  
6. Qu'appelle-t-on « potentiel mixte » ?
  
7. Quels sont les trois modes de transport de charges dans un électrolyte ?
  
8. Pourquoi l'expression littérale (14) est-elle plus simple à interpréter que l'expression (13) ?
  
9. Pourquoi le terme de migration est-il nul pour les espèces non chargées ?
  
10. L'électrode de la figure (3) est-elle une anode ou une cathode ? Pourquoi est-ce à ce courant de particules que sera proportionnelle la vitesse de réaction ? Dans quelles conditions l'intensité de saturation (due à ce phénomène de diffusion) sera-t-elle proportionnelle à la concentration de ce réducteur au sein de l'électrolyte ? Dessinez l'allure de la demi-courbe d'oxydation en présence de ce phénomène de saturation de courant (et à différentes valeurs de concentration en ce réducteur électroactif) lorsque l'on augmente le potentiel d'électrode.

**NOM :**

11. Expliquez les bilans partiels sur les électrodes dans le cas suivant :

Tableau II - Bilans partiels (pour 2 faradays écoulés) dans les compartiments anodique et cathodique d'un électrolyseur avec séparateur comportant une anode en platine et une cathode en cuivre ; électrolyte :  $\text{CuSO}_4$ .

Compartiment anodique	Compartiment cathodique
<b>Réaction :</b> $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ gain de 2 moles de $\text{H}^+$	<b>Réaction :</b> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ perte de 1 mole de $\text{Cu}^{2+}$
<b>Migration :</b> perte de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ gain de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$	<b>Migration :</b> gain de $t^+$ mole de $\text{Cu}^{2+}$ perte de $t^-$ mole de $\text{SO}_4^{2-}$
<b>Bilan partiel :</b> gain de 1 mole de $\text{H}_2\text{SO}_4$ et perte de $t^+$ mole de $\text{CuSO}_4$	<b>Bilan partiel :</b> perte de $t^-$ mole de $\text{CuSO}_4$

12. Pourquoi une boucle redox (ou « navette électrochimique ») contribue-t-elle à l'abaissement du rendement faradique ?

13. Quelles réactions sont responsables de la perte de rendement faradique dans une batterie « au plomb » (type Planté) ? S'agit-il de boucles redox ?

14. Choisir un métal très réducteur comme le Lithium en l'associant à un fort oxydant comme le  $\text{SOCl}_2$  pour obtenir une fem élevée (3,5V environ) améliore-t-il le rendement faradique ou l'énergie spécifique (en comparaison d'une pile type alcaline) ? Quel autre paramètre améliore l'énergie spécifique ? Pourquoi cette pile ne supportera pas l'eau ?

**NOM :**

15. Pile en décharge sur une résistance extérieure  $R_{ext}$  (Document « Electrolyses, piles et accumulateurs » paragraphe IIa) : justifiez la méthode d'obtention du point de fonctionnement ( $E_c, E_a$  et  $I$ )

16. Remplir le tableau suivant (PILES NON RECHARGEABLES) :

Dénomination ->	Pile « SALINE »	Pile « ALCALINE »	Pile « BOUTON »	Piles « LITHIUM »
anode				
cathode				
électrolyte				
Réaction globale				
fem				
Capacité théorique				
Energie massique				

17. Remplir le tableau suivant (PILES RECHARGEABLES) :

Type->	NiOOH /Cd	NiOOH/MH	LiCoO <sub>2</sub> /LiC <sub>6</sub>
électrode positive			
électrode négative			
réaction globale			
tension nominale			
« rendement faradique » pratique			
Energie massique pratique			

18. Cette pile rechargeable du commerce pèse 30g environ

De quel type s'agit-il ?

Quelle est son intensité de charge  $C/10$  ?



19. Quels sont les deux paramètres critiques du vieillissement calendaire d'un accumulateur Li-ion ? Et le paramètre supplémentaire du vieillissement « en cyclage » ? Quel avenir pour la voiture électrique dans les pays du golfe persique?