Des batteries à flux redox organiques

Bac 2024 Amérique du Nord Jour 1 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q.1 Écrire les deux réactions électrochimiques qui modélisent les transformations se produisant aux électrodes.

Données utiles couples BQDS / $\mathrm{H_2BQDS}$ et AQS / $\mathrm{H_2AQS}$

Chaque couple échange deux électrons et deux ions $\mathrm{H^+}$:

$$\mathrm{BQDS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2BQDS}$$

$$\mathrm{AQS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2AQS}$$

$\mathrm{BQDS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2BQDS}$ et $\mathrm{AQS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2AQS}$

COMPRENDRE
Le signe « = » convient tant que le sens réel n'est pas connu. Il sera fixé par l'équation de la décharge donnée ensuite.

MÉTHODE
Entre l'oxydant et le réducteur, la différence est de deux atomes H : on équilibre avec $2\,\mathrm{H^+}$, puis les charges avec $2\,\mathrm{e^-}$. On vérifie que la charge totale est nulle de chaque côté.

Q.2 Définir un oxydant. Identifier l'oxydant et le réducteur lors de la transformation $\mathrm{BQDS} + \mathrm{H_2AQS} \longrightarrow \mathrm{H_2BQDS} + \mathrm{AQS}$.

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de capter un ou plusieurs électrons.

Lors de la décharge, BQDS se transforme en $\mathrm{H_2BQDS}$: il capte deux électrons (réduction), c'est l'oxydant.

$$\mathrm{BQDS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2BQDS}$$

$\mathrm{H_2AQS}$ se transforme en AQS : il cède deux électrons (oxydation), c'est le réducteur.

$$\mathrm{H_2AQS} \longrightarrow \mathrm{AQS} + 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-}$$

Oxydant : BQDS ; réducteur : $\mathrm{H_2AQS}$.

PIÈGE
Chercher l'oxydant et le réducteur parmi les produits. Dans une transformation, ce sont les deux réactifs : ici BQDS et $\mathrm{H_2AQS}$, pas AQS ni $\mathrm{H_2BQDS}$.

Q.3 Déterminer, à l'aide des polarités de la cellule et des équations aux électrodes, si la solution de BQDS est l'électrolyte 1 ou l'électrolyte 2. Justifier.

Données utiles figure 1 : l'électrolyte 1 baigne l'électrode $+$, l'électrolyte 2 l'électrode $-$

Dans une pile, les électrons circulent dans le circuit extérieur de la borne $-$ vers la borne $+$. Ils arrivent donc à l'électrode $+$, où ils sont consommés : il s'y produit une réduction.

L'espèce réduite pendant la décharge est BQDS (Q.2). La solution de BQDS est donc en contact avec l'électrode $+$, qui est celle de l'électrolyte 1.

La solution de BQDS est l'électrolyte 1 (la solution de $\mathrm{H_2AQS}$ est l'électrolyte 2).

MÉTHODE
En mode pile : borne $+$ = arrivée des électrons = réduction (cathode) ; borne $-$ = départ des électrons = oxydation (anode). On associe ensuite chaque demi-équation à son électrode.

Q.4 Déterminer le sens de circulation des ions H^+ à travers la membrane. Justifier.

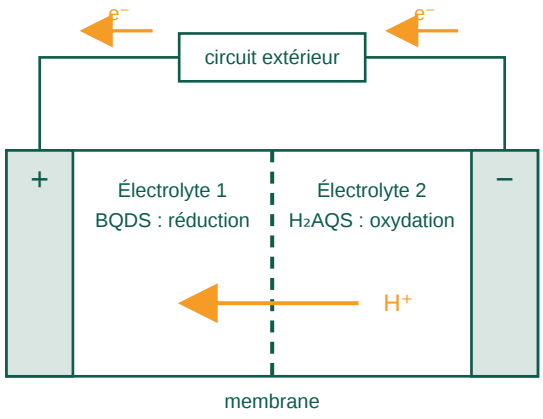
Du côté de l'électrode $-$ (électrolyte 2), l'oxydation $H_2AQS \longrightarrow AQS + 2\,H^+ + 2\,e^-$ produit des ions H^+.

Du côté de l'électrode $+$ (électrolyte 1), la réduction $BQDS + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2BQDS$ en consomme.

Pour que chaque solution reste électriquement neutre, les ions H^+ traversent la membrane du compartiment où ils apparaissent vers celui où ils disparaissent.

Les ions H^+ vont de l'électrolyte 2 vers l'électrolyte 1.

COMPRENDRE
La membrane joue le rôle du pont salin d'une pile de laboratoire : elle ferme le circuit. Les cations se déplacent dans le sens du courant, vers l'électrode où a lieu la réduction.



Q.4 · Cellule en mode pile : déplacement des porteurs de charge

Q.5 Montrer que la capacité électrique de la cellule a une valeur proche de $Q = 5{,}4 \times 10^6$ C.

Données utiles $I = 250$ A ; $\Delta t = 6{,}0$ h

La cellule débite un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt : $Q = I \times \Delta t$, avec Δt en secondes.

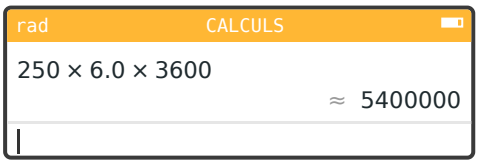
$$Q = 250 \times 6{,}0 \times 3600 = 5{,}4 \times 10^6 \text{ C}$$

$Q = 5{,}4 \times 10^6$ C : c'est la valeur attendue.

PIÈGE
Laisser la durée en heures : $250 \times 6{,}0 = 1{,}5 \times 10^3$ est une capacité en A·h, pas en coulombs. Un coulomb vaut un ampère-seconde.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la durée $6{,}0$ h, donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



Q.6 Déterminer le volume de chaque électrolyte nécessaire au fonctionnement de la cellule, puis le volume réel sachant que seulement 70 % des électrons contribuent au courant.

Données utiles $Q = 5{,}4 \times 10^6$ C (Q.5) ; $F = 96\,500$ C · mol^{-1} ; $C = 1{,}0$ mol · L^{-1}

Quantité d'électrons échangés : $Q = n(\mathrm{e}^-) \times F$, donc $n(\mathrm{e}^-) = \dfrac{Q}{F}$.

D'après $\mathrm{BQDS} + 2\,\mathrm{H}^+ + 2\,\mathrm{e}^- \longrightarrow \mathrm{H_2BQDS}$, une mole de BQDS consomme deux moles d'électrons : $n(\mathrm{BQDS}) = \dfrac{n(\mathrm{e}^-)}{2} = \dfrac{Q}{2F}$.

Comme $n(\mathrm{BQDS}) = C \times V$:

$$V = \frac{Q}{2\,F\,C} = \frac{5{,}4 \times 10^6}{2 \times 96\,500 \times 1{,}0} = 28 \text{ L}$$

$\mathrm{H_2AQS}$ cède aussi deux électrons par molécule et a la même concentration : le volume est le même pour l'autre électrolyte.

Seuls 70 % des électrons sont utiles : il faut une quantité de réactif, donc un volume, plus grand.

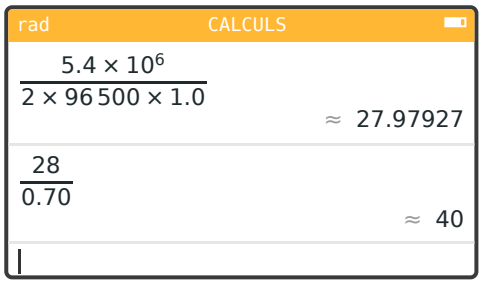
$$V_{\text{réel}} = \frac{V}{0{,}70} = \frac{28}{0{,}70} = 40 \text{ L}$$

$V = 28$ L en théorie et $V_{\text{réel}} = 40$ L pour chacun des deux électrolytes.

PIÈGE
Multiplier par $0{,}70$ au lieu de diviser : on obtiendrait moins de solution qu'en théorie, alors qu'un rendement imparfait impose d'en prévoir davantage. Autre oubli fréquent : le facteur 2 des électrons.

MÉTHODE
Chaîne à retenir pour une pile : $Q = I\,\Delta t$, puis $n(\mathrm{e}^-) = Q/F$, puis la demi-équation pour passer à la quantité de réactif, enfin $n = C\,V$.

À LA CALCULATRICE



Q.7 Déterminer le volume total de chaque électrolyte nécessaire au fonctionnement du système de 60 cellules pendant 6,0 h.

Données utiles $V_{\text{réel}} = 40$ L par cellule (Q.6)

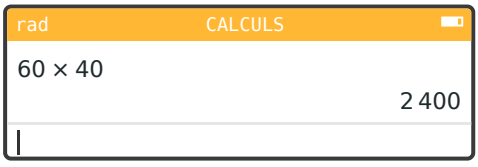
Les 60 cellules sont en série : chacune est traversée par le même courant de 250 A pendant 6,0 h et consomme donc 40 L de chaque électrolyte.

$$V_{\text{tot}} = 60 \times V_{\text{réel}} = 60 \times 40 = 2{,}4 \times 10^3 \text{ L}$$

$V_{\text{tot}} = 2{,}4 \times 10^3$ L pour chaque électrolyte.

COMPRENDRE
En série, l'intensité est commune et les tensions s'ajoutent. Les mêmes électrons traversent les 60 cellules, mais chaque cellule doit réaliser sa propre réaction : les quantités de réactifs s'additionnent.

À LA CALCULATRICE



Q.8 Proposer une solution simple pour doubler la durée de fonctionnement du système à puissance délivrée constante.

À puissance constante, la tension et l'intensité ne changent pas. Doubler la durée revient à doubler la charge $Q = I \times \Delta t$, donc la quantité de matière de réactifs disponible.

Il suffit de doubler le volume de solution contenu dans chaque réservoir de stockage, sans modifier les cellules. On peut aussi doubler la concentration des solutions, si la solubilité des espèces le permet.

On double le volume des réservoirs d'électrolytes (ou la concentration des solutions).

PIÈGE
Proposer de doubler le nombre de cellules : la tension passerait à 120 V et la puissance doublerait, ce qui contredit la condition de l'énoncé.

Q.9 Déterminer la puissance électrique du système. En déduire l'énergie, en W·h, produite lorsqu'il délivre du courant pendant 6,0 h.

Données utiles $U_{\text{système}} = 60$ V ; $I = 250$ A ; $\Delta t = 6{,}0$ h

Puissance électrique : $P = U_{\text{système}} \times I$

$$P = 60 \times 250 = 1{,}5 \times 10^4 \text{ W}$$

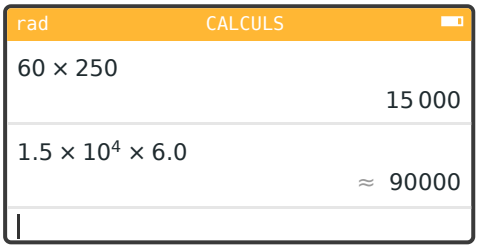
Énergie délivrée : $E = P \times \Delta t$, avec P en watts et Δt en heures pour un résultat en W·h.

$$E = 1{,}5 \times 10^4 \times 6{,}0 = 9{,}0 \times 10^4 \text{ W} \cdot \text{h}$$

$P = 1{,}5 \times 10^4$ W et $E = 9{,}0 \times 10^4$ W·h.

PIÈGE
Convertir la durée en secondes par habitude : on obtient alors des joules ($3{,}2 \times 10^8$ J), alors que l'énoncé demande des W·h.

À LA CALCULATRICE



Q.10 Déterminer si la batterie à flux redox étudiée peut se positionner sur le marché. Justifier.

Données utiles $E = 9{,}0 \times 10^4$ W·h (Q.9) ; $V_{\text{tot}} = 2{,}4 \times 10^3$ L par électrolyte (Q.7) ; seuil : $10 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$

Le volume total d'électrolytes réunit les deux solutions : $V_{\text{élec}} = 2 \times V_{\text{tot}}$.

Énergie volumique :

$$E_V = \frac{E}{2\,V_{\text{tot}}} = \frac{9{,}0 \times 10^4}{2 \times 2{,}4 \times 10^3} = 19 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette valeur est supérieure au minimum requis de $10 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$.

$E_V = 19 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1} > 10 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{L}^{-1}$: la batterie peut se positionner sur le marché.

PIÈGE
Diviser par le volume d'un seul électrolyte : on trouverait le double. La conclusion serait la même ici, mais la valeur serait fausse.

À LA CALCULATRICE

