TD n°15
AQ2 – THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS REDOX

Problème : Utilisation du sodium métallique (CCP PC 2017)

Document : Accumulateur soufre sodium

Le soufre est un non métal se trouvant à l'état natif ou se formant, dans certaines conditions, par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S émis par l'activité volcanique ou par des bactéries. Le soufre possède de nombreuses formes allotropiques aussi bien à l'état solide, liquide que gazeux.
Le soufre est instable dans l'eau en milieu alcalin.

Les accumulateurs soufre sodium ont été développés en vue d'une utilisation pour les véhicules électriques et le stockage à grande échelle de l'énergie électrique. Ils présentent les avantages suivants : une grande densité de courant, une longue durée de vie et un coût modéré. Ils fonctionnent à température élevée (supérieure à 350 °C) et sont composés de deux compartiments :

- compartiment (1) contenant du soufre liquide ;
- compartiment (2) contenant du sodium liquide.

Ces deux compartiments sont séparés par une paroi à base d'oxyde d'aluminium qui, à la température de fonctionnement de l'accumulateur, est perméable aux seuls cations sodium. Ces derniers migrent, lors du fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge, vers le compartiment (1). Le soufre liquide est transformé, quant à lui, dans le compartiment (1), en anions trisulfure S_3^{2-}. Le trisulfure de sodium Na_2S_3 ainsi formé est solide et insoluble dans le soufre liquide du compartiment (1).

La tension, mesurée à intensité nulle aux bornes de l'accumulateur, est de 1,79 V à 350 °C. Elle diminue de 0,90 mV par degré Celsius. Un prototype d'accumulateur présente les caractéristiques suivantes :

Masse : 1,75 kg
Capacité : 240 A.h
Intensité de décharge : 24 A
Tension de décharge : 1,65 V

D'après les Ressources documentaires des Techniques de l'Ingénieur
Référence D3355 – Jack Robert, Jean Alzieu (10 août 2005)

Q1. Pour le diagramme E pH relatif à l'élément soufre, attribuer à une espèce chacun des domaines repérés par une lettre (A à F). Justifier que le soufre se forme naturellement par oxydation du sulfure d'hydrogène H_2S.

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E pH du soufre représenté ci après sont les suivantes :
$S_{(s)}$; $HSO_4^-{}_{(aq)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$; $H_2S_{(aq)}$; $HS^-{}_{(aq)}$; $S^{2-}{}_{(aq)}$.

Les droites frontières des couples de l'eau sont superposées au diagramme E pH du soufre et représentées en pointillé.

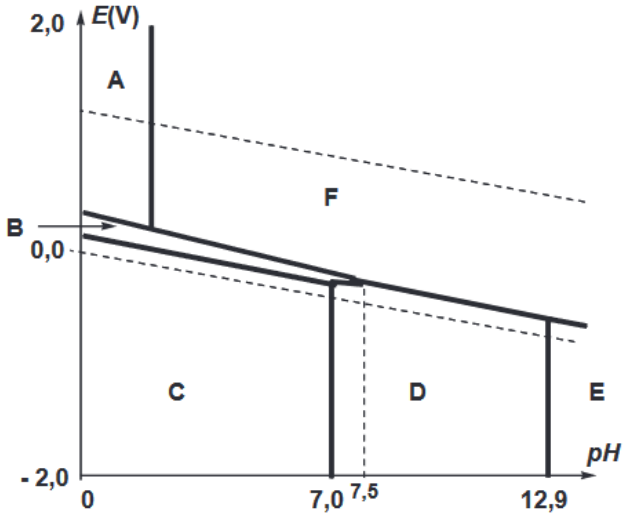

Figure – Diagramme E pH du soufre tracé pour une concentration totale en espèces dissoutes de 0,1 mol.L^{-1}

Q2. Écrire les équations des transformations chimiques possibles du soufre dans l'eau en milieu alcalin. Nommer ces transformations.

Q3. Représenter un schéma de Lewis de l'anion trisulfure S_3^{2-} en supposant que cet anion est acyclique. Prévoir la géométrie autour de l'atome central.

Q4. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de l'accumulateur en mode décharge. Indiquer, sur un schéma simplifié, le sens de déplacement des porteurs de charge.

Q5. Montrer que la force électromotrice ou fem de l'accumulateur décrit est égale à la force électromotrice standard ou fem°. En déduire une valeur de l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ du trisulfure de sodium Na_2S_3 à 350 °C en détaillant la démarche suivie.

Q6. Évaluer les masses minimales de soufre et de sodium nécessaires pour atteindre la capacité indiquée dans le document. Commenter.

Données :

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}02\times10^{23}$ mol^{-1}
Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}
Faraday : $F = 9{,}65\times10^{4}$ C.mol^{-1}
$RT\ln(10)/F = 0{,}06$ à $T = 298$ K

Z(S) = 16
M(S) = 32,0 g.mol^{-1} ; M(Na) = 23,0 g.mol^{-1}