

Table des matières

23	Conversion d'énergie électrochimique	2
	23.1 Exercices d'application	2
	23.1.1 Calcul de potentiel standard	2
	23.1.2 Capacité d'une pile DANIELL.....	2
	23.2 Problèmes	3
	23.2.1 Élaboration du lithium par électrolyse	3
	23.2.2 Préparation du dichlore par le procédé à cathode de mercure.....	3
	23.2.3 Synthèse du manganèse	4
	23.2.4 Raffinage électrolytique	5
	23.3 Annales	6
	23.3.1 Le nickel	6

23 Conversion d'énergie électrochimique

23.1 Exercices d'application

23.1.1 Calcul de potentiel standard

On donne les potentiels standards des couples $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et on cherche à établir celui du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$.

1. Établir les demi-équations électroniques des trois couples redox et exprimer les enthalpies libres standards de demi-réaction.
2. En déduire le potentiel standard de réaction du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$.

Données à 298 K :

- $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$,
- $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.

23.1.2 Capacité d'une pile Daniell

On forme une pile en utilisant les couples d'oxydo-réduction suivants :

- $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}_{(s)}$ de potentiel standard $E_1^\circ = -0,76 \text{ V}$,
- $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}$ de potentiel standard $E_2^\circ = +0,34 \text{ V}$.

Les demi-piles sont formées en plaçant l'espèce ionique en solution aqueuse dans un volume $V = 250 \text{ mL}$ et en y plongeant l'électrode solide du métal correspondant. Les ions en solution ont les concentrations suivantes $C_0 = [\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_1 = [\text{Zn}^{2+}] = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Schématiser la pile en y précisant le sens de circulation du courant électrique, des électrons, le nom et le signe des électrodes, les demi-équations électroniques.
2. En déduire l'équation de réaction, la tension à vide de la pile ainsi que la constante de réaction à l'équilibre.
3. Préciser la valeur de capacité de la pile.
4. On l'utilise dans un dispositif qui nécessite une intensité constante de $i = 10 \text{ mA}$. Quelle est la durée de vie de la pile?

23.2 Problèmes

23.2.1 Élaboration du lithium par électrolyse

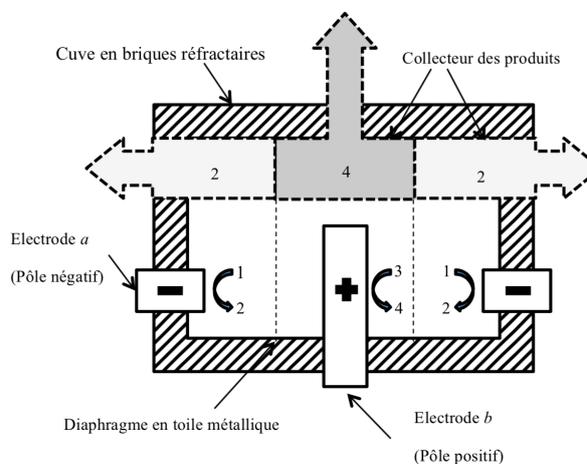
Document 1 - Techniques de l'ingénieur

Le lithium métal est obtenu par électrolyse de LiCl qui s'effectue en solution aqueuse dans une cellule de type DOWN :

- Une cuve en acier revêtue de briques réfractaires et calorifugées,
- quatre anodes en graphite dont une seule est représentée sur le schéma,
- une cathode annulaire entourant les anodes,
- quatre diaphragmes en toile métallique situés entre les électrodes,
- un collecteur, placé au-dessus des anodes, qui recueille séparément le lithium et le dichlore.

Dans les cellules les plus récentes, le niveau de LiCl reste constant dans la cellule, et les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de $6 \text{ à } 7 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-2}$, la tension est de l'ordre de $6 \text{ à } 7,5 \text{ V}$.

Une cellule d'électrolyse produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de $30 \text{ à } 35 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ de lithium.



1. Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse.
2. Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et préciser la nature des électrodes a et b.
3. Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène permet d'interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le document 1 ?
4. Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues, indiquées dans le document 1, sont bien cohérentes entre elles.
5. Montrer que les données du document 1 permettent de retrouver par calcul une valeur légèrement sous-estimée de la consommation électrique. Comment interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le document 1 ?

Données :

- $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- Potentiels standard : $\text{Li}^+_{(\text{aq})} / \text{Li}_{(\text{s})} : -3,0 \text{ V}$ $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})} : 0,0 \text{ V}$ $\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})} : 1,4 \text{ V}$
- Masses molaires : $M_{\text{Li}} = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Cl}} = 35,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

23.2.2 Préparation du dichlore par le procédé à cathode de mercure

Le diagramme E-pH simplifié du chlore est tracé figure 23.1 à 298 K pour une concentration atomique en chlore dissout égale à $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en se limitant aux espèces Cl^- , $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, HClO et ClO^- . On suppose l'équirépartition des atomes de chlore aux frontières.

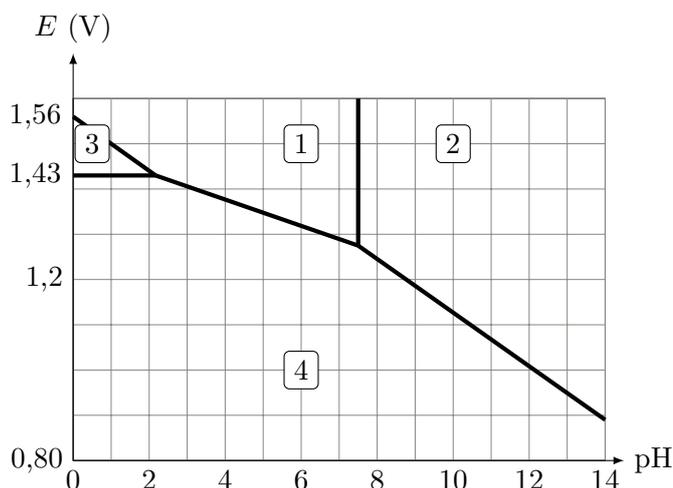


Fig. 23.1 – Diagramme E-pH du chlore

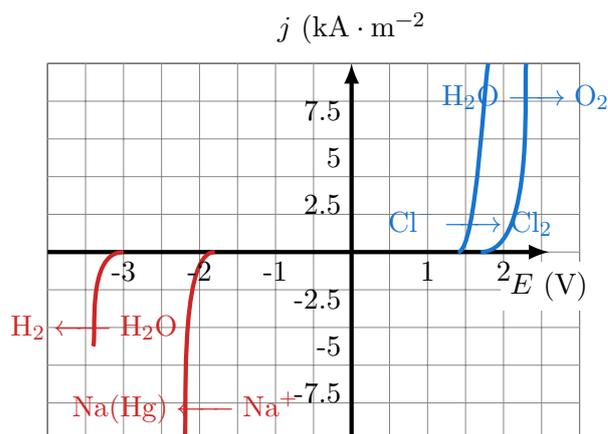


Fig. 23.2 – Courbes i-E

1. Attribuer chaque domaine du diagramme à chacune des espèces. Qu'advient-il de Cl_2 à $\text{pH} > 2$?
2. Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de sodium préalablement purifiée. D'après les valeurs des potentiels standard, quelle devrait être la réaction d'électrolyse?

Le procédé au mercure utilise une anode en titane et une cathode en mercure liquide, le fond cathodique étant incliné de manière à extraire les dépôts cathodiques. L'espèce Na(Hg) représente le sodium amalgamé par le mercure.

3. D'après les courbes intensité-potential figure 23.2, prévoir les réactions anodique et cathodique ainsi que le bilan de l'électrolyse. Estimer la tension minimale d'électrolyse.
4. L'industriel applique en réalité une tension de 4 V : pourquoi cet excès de tension ? Estimer alors la densité de courant qui circule dans le circuit.
5. Calculer la masse de sodium amalgamé en une heure par une nappe de mercure de 30 m^2 .
6. Estimer la surtension anodique à courant nul pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur le titane et la surtension cathodique à courant nul pour H^+/H_2 sur mercure.
7. L'amalgame Na(Hg) s'écoule par gravité sur le plan incliné et est envoyé dans un décomposeur, un cylindre en acier contenant des blocs de graphite, où il réagit avec l'eau. À l'aide des courbes intensité-potential, montrer qu'il se produit deux réactions : l'une à la surface du mercure, l'autre à la surface du graphite. Quels sont les produits formés en sortie du décomposeur ?

Données :

- $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,70\text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,70\text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-) = 1,40\text{ V}$;
 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{ V}$
- Surtension sur graphite du couple H^+/H_2 : $\eta_c = -0,70\text{ V}$;
- Masse molaire du sodium : $23\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

23.2.3 Synthèse du manganèse

La préparation industrielle du manganèse Mn se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse MnSO_4 à une concentration $C_0 = 1,0\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée par du sulfate d'ammonium (inerte électro-chimiquement). La cathode est en manganèse pur et l'anode en graphite. Le pH de la solution est de 5.

- Après avoir identifiées les espèces présentes en solution, établir les demi-équations pouvant se produire aux deux électrodes.
- Quelles sont les réactions souhaitées ici ? Que peut-on en conclure pour la branche cathodique de l'espèce eau ?

On étudie dans cette partie la production du manganèse.

- Quelle est la tension minimale à appliquer au système pour mettre en œuvre l'électrolyse ?
- Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtenir du manganèse à la cathode en considérant une surtension cathodique à vide du manganèse $\eta_{c,0,H^+/H_2} = -0,9\text{ V}$ et une surtension anodique à vide sur le graphite $\eta_{a,0,O_2/H_2O} = +0,6\text{ V}$. Déterminer la tension à partir de laquelle l'électrolyse est visible.

Expérimentalement, pour une densité de courant de $j_s = 500\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de $0,9\text{ V}$ et de $-0,2\text{ V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $1,25\text{ V}$.

- Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
- L'électrolyse a lieu avec une intensité de $I = 35,0\text{ kA}$. L'usine fonctionne 24 h/24 h.
 - Quelle est la masse de manganèse métallique m produite par jour ?
 - Déterminer, en $\text{kW} \cdot \text{h}$, l'énergie nécessaire pour déposer $1,0\text{ kg}$ de manganèse.

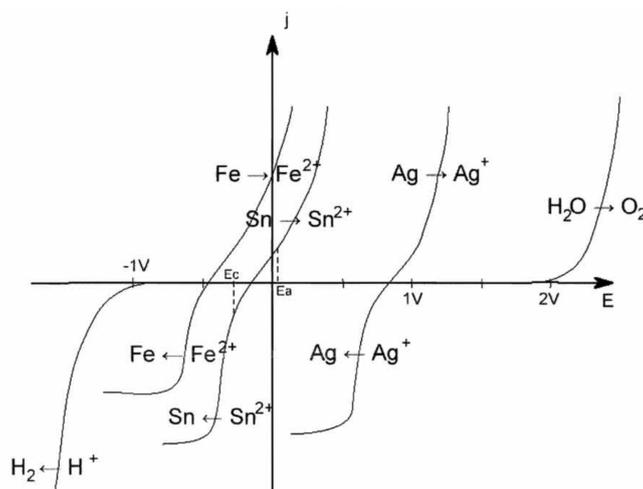
Données :

- $E_{O_2/H_2O}^\circ = 1,23\text{ V}$; $E_{Mn^{2+}/Mn(s)}^\circ = -1,17\text{ V}$.
- $M_{Mn} = 55\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $p_{O_2} = 1\text{ bar}$.

23.2.4 Raffinage électrolytique

L'étain (Sn) brut obtenu après pyrométallurgie contient des quantités variables d'impuretés telles que l'argent et le fer qu'il faut éliminer pour obtenir une plaque d'étain ultra pur à la cathode. On plonge directement les deux électrodes plongent dans un même électrolyte à $\text{pH} = 0$ contenant du sulfate stanneux (Sn^{2+} , SO_4^{2-}). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est de $0,3\text{ V}$ et la densité surfacique de courant est fixée à $j_s = 100\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

Les courbes intensité-potential relatives aux différents couples en présence sont représentées ci-dessous, E_a désigne le potentiel auquel est portée l'anode et E_c celui auquel est portée la cathode.



1. Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageables à l'anode.
2. Compte-tenu de la valeur imposée pour le potentiel de l'anode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
3. Indiquer la (ou les) réaction(s) envisageables à la cathode.
4. Compte-tenu de la valeur imposée pour le potentiel de la cathode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?
5. Sous quelle forme récupère-t-on le fer et l'argent en fin d'électrolyse ?
6. Justifier le terme de procédé à anode soluble.
7. Le rendement en courant de l'opération de raffinage étant de 88 %, calculer la masse d'étain qui se dépose sur une plaque d'étain de dimension $\ell \times L = 2 \times 3 \text{ m}^2$, pendant une durée de 15 min.

Données :

- $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

23.3 Annales

23.3.1 Le nickel

[2015 CCP PSI Physique chimie]

Le nickel est un métal de couleur gris-blanc à reflets jaunes. Présent dans le manteau terrestre essentiellement sous forme de sulfures, oxydes ou silicates ; il est exploité depuis des siècles pour la fabrication d'armes et de monnaie. Il a été isolé en 1751 par le chimiste A. F. CRONSTEDT. Sa haute résistance à la corrosion et à l'usure, son pouvoir lubrifiant et la régularité de l'épaisseur des dépôts le font vite adopter dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, du nucléaire...

L'activité industrielle autour de ce produit est des plus importantes et la consommation de nickel électrolytique est beaucoup élevée que celle des métaux utilisés dans d'autres procédés de dépôts tels que le zinc, le cuivre ou le chrome.

On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de $\text{pH} = 5$. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de force électromotrice e .

1. Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
2. Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la fem e . On précisera aussi le sens de

circulation du courant électrique et celui des électrons.

3. D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
4. En pratique, pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et $-0,1$ V en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15$ V.
 - (a) A quoi peut correspondre la surtension U_r ?
 - (b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
5. En considérant le rendement faradique égal à 100 %, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1,8 A ?
6. En réalité la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?
7. La figure 23.3 donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement :

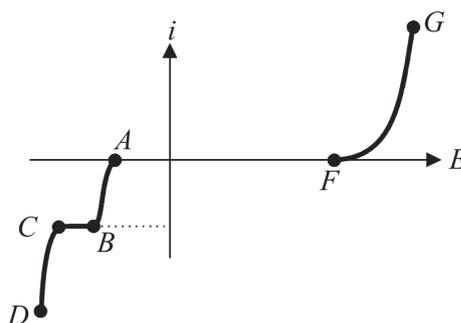


Fig. 23.3 – Allure des courbes intensité-potentiel

- (a) Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox.
- (b) Pour améliorer de rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

Données :

- $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- $E^\circ(\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.
- $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.