



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

TD 29 – Électrochimie

Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

- Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- Difficulté technique et calculatoire ;
- Exercice important.



Flasher ou cliquer pour
accéder au corrigé

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Applications + exercices 1, 4 et 6
	Ceinture jaune	Applications + exercices 1, 2, 4, 5, 6 et 8
	Ceinture rouge	Applications (★) + exercices 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8
	Ceinture noire	Applications (★) + exercices 3, 4, 6, 7, 8 et 9

Applications de cours

Seuls les étudiants du groupe PT* seront interrogés en colle sur les applications marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

29.1 - Considérons une pile Daniell dont une demi-pile est constituée d'une électrode de zinc plongeant dans une solution contenant Zn^{2+} , l'autre d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution contenant Cu^{2+} .

- (a) Faire un schéma du dispositif. Pourquoi un pont salin ou équivalent est-il nécessaire ?
- (b) Déterminer en justifiant la réaction de fonctionnement de la pile.
- (c) En déduire le sens du courant débité par la pile et sa polarité.

Deux aspects sont à discuter concernant le pont salin : d'une part, il ne faut pas que les réactifs soient directement en contact, d'autre part il faut compenser par migration d'ions l'excès de charge qui apparaîtrait dans les demi-piles si la pile fonctionnait sans pont salin (ce qui n'est donc pas possible). En ce sens, on peut dire que le pont salin permet de « fermer le circuit » électrique.

29.2 - Considérons un modèle simple d'électrolyseur permettant de réaliser l'électrolyse de l'eau. Les électrodes sont supposées ne jouer aucun rôle dans la réaction d'électrolyse.

- (a) Écrire la réaction d'électrolyse. Justifier qu'elle ne peut pas avoir lieu spontanément.
- (b) Faire un schéma du dispositif. Pourquoi n'y a-t-il pas besoin de pont salin ?
- (c) Connaissant la tension imposée par le générateur, identifier l'électrode à laquelle se forme le dihydrogène.

Il n'y a pas de « bon » ou « mauvais » sens pour la tension imposée par le générateur, en revanche celle-ci fixe le sens du courant, donc le sens de déplacement des électrons dans le circuit, donc les réactions électrochimiques aux électrodes. Ainsi la justesse de la réponse à la dernière question vient de la cohérence entre ces éléments.

29.3 - En s'appuyant sur un tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel, comparer la tension à vide et la tension en fonctionnement d'une pile.

29.4 - Définir la tension seuil d'électrolyse. En s'appuyant sur un tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel, comparer la tension seuil et la tension en fonctionnement d'un électrolyseur.

Sur ces deux questions, le tracé des courbes pourra être fourni par le colleur (groupe PT) ou laissé à l'initiative de l'étudiant (groupe PT*). Toutefois, la mémorisation de l'allure des courbes $i-E$ typiques d'une pile ou d'un électrolyseur me semble vraiment utile pour comprendre leur fonctionnement.

Piles

Exercice 1 : Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015 |  1 |  1

▷ Structure et fonctionnement d'une pile.

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma figure 1.

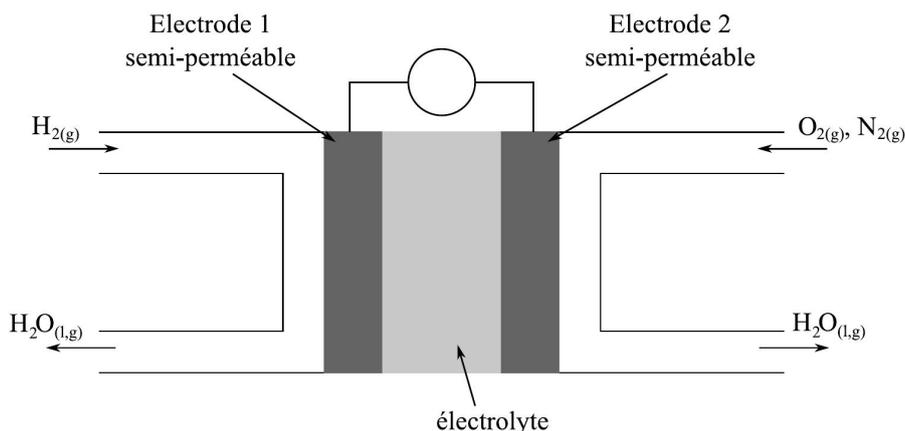


Figure 1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O_{(liq)}$.

Donnée : masse molaire $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - À partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.

2 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.

3 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?

4 - En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

5 - Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20 °C sous pression atmosphérique.

6 - Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

Exercice 2 : Pile argent-zinc

 1 |  2

▷ Structure et fonctionnement d'une pile ;

▷ Capacité.

Considérons une pile argent/zinc dont les demi-piles sont décrites ci-dessous :

▷ demi-pile ① : électrode Ag, électrolyte de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant des ions Ag^+ à la concentration $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

▷ demi-pile ② : électrode Zn, électrolyte de volume $V' = 250 \text{ mL}$ contenant des ions Zn^{2+} à la concentration $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
- 2 - Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- 3 - Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 4 - Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est utilisée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 3 : Accumulateur lithium métal

inspiré Centrale MP 2022 | 💡 2 | ✂ 1 | ⓧ



- ▷ Structure et fonctionnement d'une pile ;
- ▷ Capacité.

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode formée d'un oxyde de métal de transition lithié (dioxyde de cobalt ou de manganèse) et une électrode en graphite, voir figure 2. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

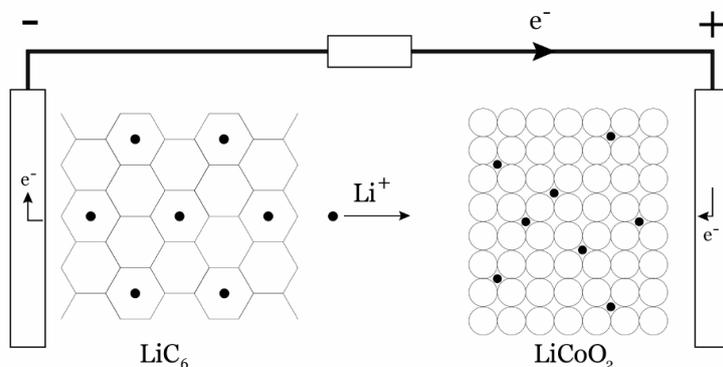


Figure 2 – Schéma de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion en phase de décharge.

1 - Rappeler la position du lithium dans le tableau périodique et la famille chimique à laquelle il appartient. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?

2 - À partir du schéma de fonctionnement, identifier l'anode et la cathode.

Au pôle \ominus de l'accumulateur, des atomes de lithium s'insèrent dans une structure carbonée de type graphite $\text{C}_{6(s)}$, la formule chimique du composé d'insertion obtenu est alors LiC_6 . Lors de la décharge, le lithium se « désinsère » et chaque atome de lithium peut alors libérer un électron.

3 - Écrire la demi-équation électronique d'oxydation du lithium métallique et l'équation de la réaction de désinsertion des atomes de lithium du graphite. En déduire l'équation de la réaction électrochimique « bilan » modélisant l'ensemble de ces phénomènes pendant la décharge.

4 - Les espèces LiCoO_2 et CoO_2 forment un couple redox. Déterminer le nombre d'oxydation du cobalt dans chacune de ces espèces et identifier l'oxydant et le réducteur. On admet que le lithium Li y possède un NO de +I. En déduire la réaction électrochimique se produisant à l'électrode contenant du cobalt pendant la décharge.

5 - En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur lorsqu'il fonctionne en générateur.

6 - L'accumulateur contient-il un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?

7 - Déterminer la force électromotrice.

8 - Déterminer le nombre maximum d'atomes de lithium pouvant s'insérer dans 1 g de graphite. Sachant que seule la moitié de ces atomes peuvent participer au cycle de charge et décharge, en déduire la charge électrique massique maximale que peut délivrer l'électrode de graphite lors de la décharge, à exprimer en $\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$.

Données :

- ▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- ▷ Masses molaires atomiques : $M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{CoO}_{2(s)}/\text{LiCoO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$;
- ▷ Constante de Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

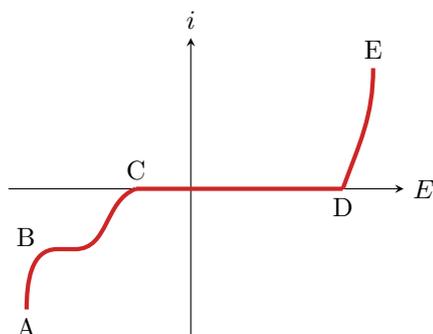
Électrolyses

Exercice 4 : Nickelage du fer par dépôt électrolytique

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2 | ☢



- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tension d'électrolyse ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.



On souhaite recouvrir de nickel une pièce de fer. On la plonge ainsi qu'une électrode inerte dans une solution acide de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{pH} = 5$) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 - Identifier les branches AB, BC et DE du diagramme ci-contre.

2 - Décrire ce qui se passe sur chaque électrode.

3 - Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?

4 - En réalité, en plus de cette tension, il faut tenir compte d'une surtension anodique de 0,6 V, d'une surtension cathodique de $-0,1 \text{ V}$ et d'une surtension supplémentaire $U_r = 0,15 \text{ V}$. À quoi correspond U_r ? Que devient la tension totale U à appliquer ?

5 - Le courant d'électrolyse est de 1,8 A, et le rendement faradique de 80 %. Déterminer la masse de nickel déposée au bout d'une heure.

Données :

- ▷ $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.
- ▷ $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- ▷ Faraday $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 5 : Raffinage du cuivre métallique

écrit PT 2017 | 💡 2 | ✂ 2



- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tension d'électrolyse ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

Le cuivre obtenu à partir des minerais contient des impuretés métalliques : fer, zinc et argent. Il faut alors le raffiner, c'est-à-dire éliminer ces impuretés.

On place un échantillon de cuivre impur dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre acidifiée. Ce échantillon constitue une électrode ① de potentiel E_1 . L'autre électrode ② de potentiel E_2 est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = E_1 - E_2$ ($|U| < 0,4 \text{ V}$).

Il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. En imposant cette tension U , le cuivre et certain(s) autre(s) métal(aux) de l'électrode ① sont oxydé(s) et passent en solution. D'autre(s) métal(aux) tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui seront séchées et valorisées.

Données : masse molaire $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Couple	Potentiel standard à 298 K
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80 V
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34 V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44 V
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76 V

1 - Reproduire la figure 3 et proposer sur celle-ci des équations pour les demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent. Donner également l'ordre de grandeur des potentiels à courant nul.

2 - La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépote sur l'électrode ②. L'électrode ① est-elle une anode ou une cathode ? Préciser le signe de U .

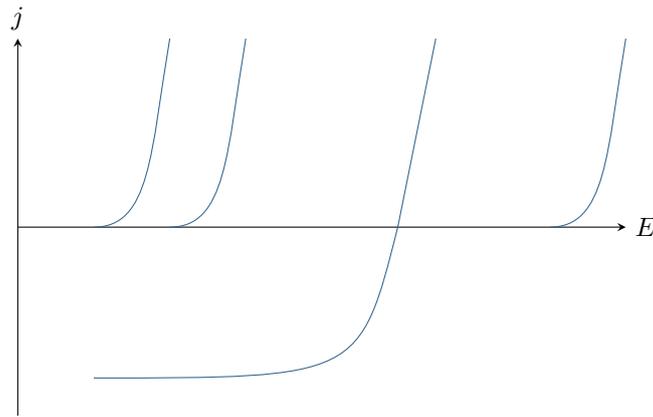


Figure 3 – Courbes intensité-potential.

3 - À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode ①. Expliquer pour chacun des trois métaux si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

4 - Exprimer la masse maximale de cuivre que l'on peut récupérer par heure de fonctionnement et par mètre carré de surface d'électrode.

Exercice 6 : Purification du nickel par procédé à anode soluble



- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tension d'électrolyse ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

Les impuretés de cuivre et de cadmium contenues dans une barre de nickel peuvent être éliminées par électrolyse. L'anode est la barre de nickel à purifier, qui se dissout au cours de l'électrolyse. La cathode est une électrode de nickel déjà purifié, sur laquelle se dépose le nickel issu de l'anode, mais débarrassé des impuretés. Le tout est plongé dans une solution de sulfate de sodium.

Données : $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

- 1 - Faire un schéma du montage indiquant le déplacement des électrons. Quel est le rôle du sulfate de sodium ?
- 2 - Identifier les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode, puis la réaction d'électrolyse.
- 3 - On donne figure 4 les courbes intensités potentiel relatives aux trois couples considérés. Identifier chaque courbe. Justifier la présence de paliers de diffusion. Pourquoi sont-ils représentés à des courants différents ?

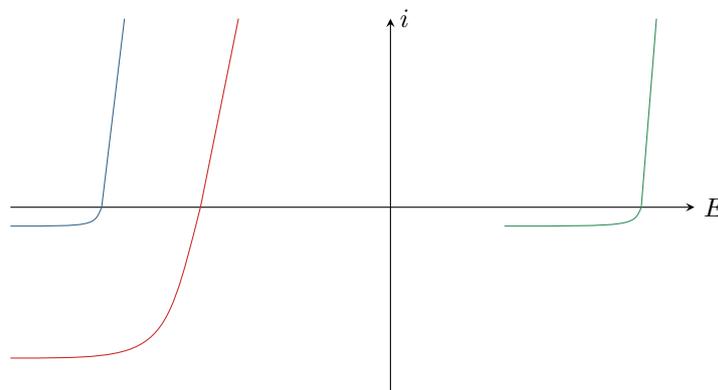


Figure 4 – Courbes intensité-potential pour la purification du nickel.

- 4 - Comment choisir la tension aux bornes du générateur ? Que deviennent les impuretés de cadmium et de cuivre en fin d'électrolyse : sont-elles dissoutes dans l'électrolyte ou sous forme de boue solide ?
- 5 - Indiquer qualitativement sur la figure 4 le courant I dans le montage et la tension U d'électrolyse.
- 6 - Déterminer la masse de nickel purifiée pendant une durée Δt en fonction du courant I .

Exercice 7 : Électrolyse de l'alumine

oral CCINP PSI | 💡 2 | ✂ 2



- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

L'aluminium peut être produit par électrolyse de l'alumine Al_2O_3 . Les deux électrodes sont en carbone, la tension d'électrolyse vaut $U = 4,2 \text{ V}$ et le courant est $I = 350\,000 \text{ A}$. Du CO_2 gazeux se forme à l'une des électrodes au cours de l'électrolyse. Le bain d'électrolyse est une solution non aqueuse dans laquelle se dissout l'alumine et qui ne joue aucun rôle dans les réactions.

Données : masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$. En déduire sa position dans le tableau périodique, puis justifier qu'il forme préférentiellement l'ion Al^{3+} .
- 2 - Déterminer le nombre d'oxydation de Al dans l'alumine. Déduire des nombres d'oxydation les ions issus de l'alumine lorsqu'elle se dissout dans le bain d'électrolyse.
- 3 - Faire un schéma de l'électrolyse. Quelles réactions ont lieu aux électrodes ? En déduire l'équation bilan.
- 4 - Dessiner l'allure du diagramme intensité-potentiel et placer I et U . Augmenter U permet-il de produire davantage d'aluminium ? de le produire plus rapidement ?
- 5 - Quelle est la masse d'aluminium produite pour une tonne d'alumine ? Combien de temps cela nécessite-t-il ?

Exercice 8 : Production du manganèse

💡 2 | ✂ 2



- ▷ Tension d'électrolyse ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

Le manganèse est le 12^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, principalement sous forme d'oxydes. De plus en plus présent dans les piles et les batteries, le secteur en consommant les plus grandes quantités demeure néanmoins de loin la sidérurgie, où le manganèse est utilisé comme adjuvant dans la fabrication d'acier.

Le manganèse métallique s'obtient par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Pour simplifier, toutes les activités des espèces présentes dans le bain d'électrolyse seront supposées égales à 1, sauf celle de H_3O^+ .

- 1 - Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ?
- 2 - Quelle tension minimale faut-il théoriquement appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
- 3 - Pour une densité de courant $J = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, les surpotentiels anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 et 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
- 4 - Considérons une usine où l'électrolyse a lieu en continu, avec une surface d'électrode de 70 m^2 . Quelle masse de métal devrait être obtenue quotidiennement ?
- 5 - En réalité, la masse obtenue n'est que de 530 kg. Proposer une explication et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.
- 6 - Déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 kg de manganèse.

Données : $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathcal{F} = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 9 : Hydrométallurgie du zinc

- ▷ Interprétation de réactions spontanées par les courbes intensité-potentiel ;
- ▷ Électrolyses compétitives ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

Cet exercice s'intéresse à l'hydrométallurgie du zinc, c'est-à-dire l'obtention de zinc métallique par des transformations en solution aqueuse.

Données : potentiel standard $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; masse molaire du zinc $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constante de Faraday $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Document 1 : Principales étapes de l'hydrométallurgie du zinc

- **Lixiviation** : Le minerai contenant des sulfures et oxydes de zinc (ZnS et ZnO) est broyé puis solubilisé dans l'acide sulfurique, dans lequel les sulfures et oxydes se dissolvent. On obtient alors une solution contenant des ions Zn^{2+} accompagnés de diverses impuretés cationiques.
- **Cémentation** : Pour éliminer les impuretés, on procède à un ajout de poudre de zinc solide dans la solution, qui est ensuite filtrée.
- **Électrolyse** : Après cémentation, on obtient une solution de sulfate de zinc, qui est fortement acidifiée puis électrolysée. Les cathodes sont en aluminium et les anodes en plomb, inattaquables en milieu sulfurique. Le zinc est finalement récupéré par grattage mécanique des cathodes.

Analysons l'étape de cémentation. Les principales impuretés à éliminer sont les ions cadmium Cd^{2+} , cuivre Cu^{2+} et nickel Ni^{2+} .

1 - À l'aide de la figure 5, justifier le procédé de cémentation en écrivant les équations bilans des réactions qui ont lieu. Sous quelle forme se trouvent les impuretés à l'issue de la cémentation ? À quoi sert le filtrage de la solution ?

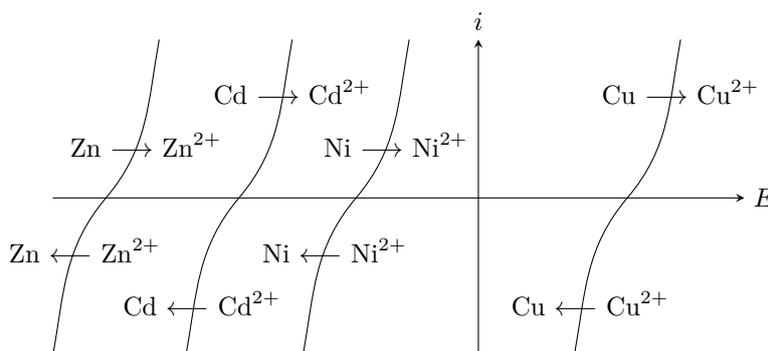


Figure 5 – Courbes intensité-potentiel pour l'interprétation de la cémentation.

2 - Utiliser de la poudre de zinc métallique pour produire du zinc métallique peut sembler contre-intuitif. Pourquoi l'idée est-elle en fait astucieuse ?

La solution issue de la cémentation est acidifiée par ajout d'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH nul, puis électrolysée avec des électrodes d'aluminium et de plomb inattaquables en milieu sulfurique. Nous ferons l'hypothèse dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction.

3 - Lister les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'anode et à la cathode. En déduire la réaction d'électrolyse qui aurait lieu si seule la thermodynamique entrait en compte. Pourrait-on produire du zinc métallique de la sorte ?

4 - À l'aide de la figure 6 identifier la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu. Quelle en est l'origine électrochimique ?

5 - On souhaite une densité de courant de $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la réduction de Zn^{2+} . Justifier que pour une telle intensité deux réactions d'électrolyse concurrentes ont lieu. Quelle est la densité de courant totale ?

6 - En déduire le rendement faradique r de l'électrolyse, c'est-à-dire la proportion de la charge transférée d'une électrode à l'autre permettant de réellement déposer du zinc à la cathode.

7 - Quelle tension faut-il appliquer entre les électrodes ? La différence de potentiel nécessaire est en réalité de $4,2 \text{ V}$. À quel phénomène cet écart est-il dû ?

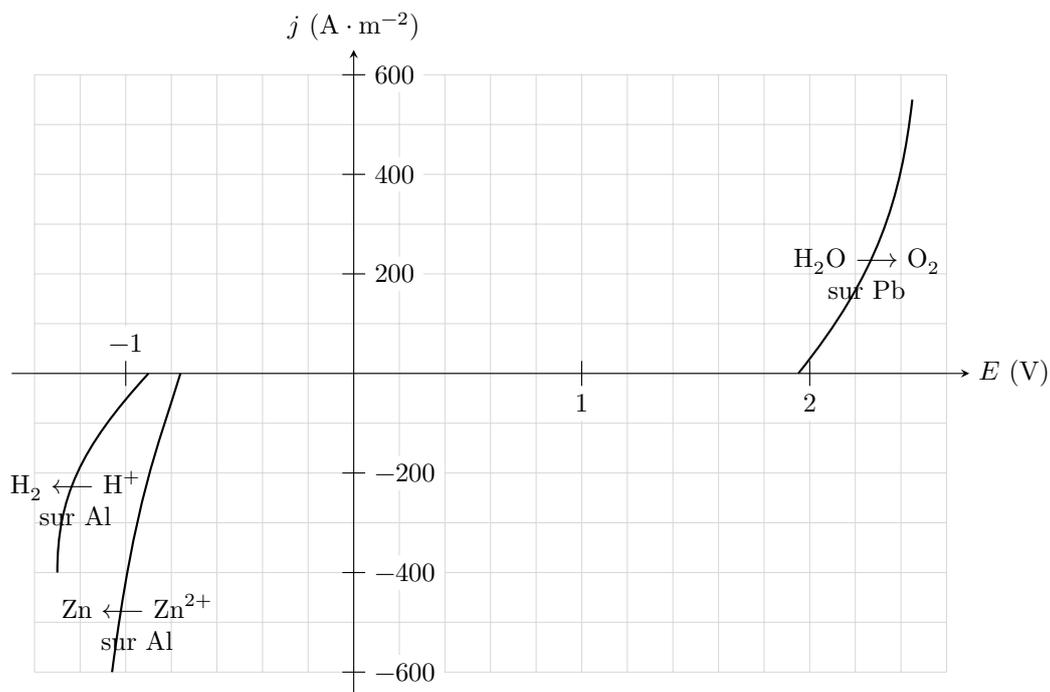


Figure 6 – Courbes intensité-potentiel pour l'interprétation de l'électrolyse.

8 - Déterminer la masse de zinc déposée par m^2 d'électrode et par heure d'électrolyse. Une installation industrielle peut compter jusqu'à une centaine de cathodes de $1,5 \text{ m}^2$. Quelle est sa production quotidienne ?

9 - Déterminer l'énergie nécessaire à la production de 1 kg de zinc.