

Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses

Piles

Exercice 1 : Pile à combustible à oxyde solide

écrit PT 2015 | 💡 1 | ✂ 1



▷ Structure et fonctionnement d'une pile.

1 Au niveau de l'électrode 1, il y a arrivée de dihydrogène, un réducteur, et départ d'eau, qui est l'oxydant associé. On en déduit qu'il y a oxydation du dihydrogène, et donc que **l'électrode 1 est l'anode**. Réciproquement, au niveau de l'électrode 2, il y a arrivée de dioxygène, un oxydant, et départ d'eau qui est le réducteur associé. On en déduit qu'il y a réduction du dioxygène, et donc que **l'électrode 2 est la cathode**. Ainsi, les électrons traversent la pile de l'électrode 1 vers l'électrode 2.

2 $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$ et $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Il n'est jamais faux d'écrire les demi-équations avec des symboles « = », mais compte tenu de la précision de la question (la pile débite), je pense que l'auteur du sujet attend plus de précision sur le sens réel de la transformation électrochimique, d'où la flèche.

3 Parmi les espèces en présence, c'est le **dihydrogène** qui est oxydé. C'est donc lui le combustible.

4 En combinant les deux demi-équations : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Cette équation est identique à celle de la combustion de l'hydrogène : c'est la raison pour laquelle la pile est dite « à combustible ».

5 La masse molaire du dihydrogène est $M_{\text{H}_2} = 2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La quantité de matière n nécessaire pour parcourir les 250 km est donc

$$n = \frac{m}{M} = 750 \text{ mol}.$$

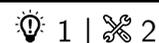
D'après la loi des gaz parfaits, le volume occupé vaut

$$V = \frac{nRT}{P} = 1,8 \cdot 10^4 \text{ L} = 18 \text{ m}^3.$$

L'énoncé ne l'évoque bizarrement pas, mais il est clair que cette forme de stockage est absolument irréaliste compte tenu du volume du réservoir nécessaire ! L'hydrogène est à l'heure actuelle stocké principalement sous forme liquide, avec un volume molaire nettement inférieur, et donc un réservoir de taille raisonnable.

6 Le gros avantage de la pile à combustible est qu'elle ne rejette que de l'eau, et aucune substance polluante. L'inconvénient majeur de la pile envisagée ici est bien sûr la production et le stockage du dihydrogène, qui est un gaz très explosif.

Le stockage du dihydrogène pour les piles à combustible est un domaine de recherche très actif. Dans une optique écologique, il devrait a priori être produit par électrolyse de l'eau (soit l'inverse de la transformation qui a lieu dans la pile), l'énergie nécessaire à l'électrolyse devant venir d'une source d'énergie propre. Il est ensuite stocké selon différentes modalités : bouteille de gaz ou de liquide, stockage dans des hydrures métalliques solides, etc. Vous pouvez lire la page Wikipedia « pile à combustible » à ce sujet.

Exercice 2 : Pile argent-zinc

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

1 La f.é.m. de la pile est la différence entre les potentiels redox des deux électrodes, qui sont donnés par la loi de Nernst. Pour l'électrode d'argent,

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,06 \log c = 0,76 \text{ V}$$

et pour l'électrode de zinc

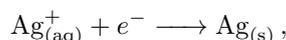
$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,06}{2} \log c' = -0,78 \text{ V},$$

d'où on déduit la f.é.m. de la pile (forcément positive),

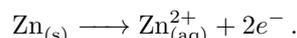
$$\boxed{\text{fém} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{Zn}} = 1,53 \text{ V} .}$$

Au sein du circuit électrique, les électrons migrent vers l'électrode de potentiel le plus élevé : c'est donc à cette électrode qu'a lieu la réduction (consommation d'électrons), qui est donc la cathode. On en déduit que dans cette pile **l'électrode d'argent est la cathode alors que l'électrode de zinc est l'anode.**

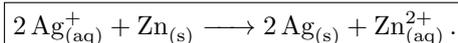
2 Au niveau de la cathode d'argent,



et au niveau de l'anode de zinc



La réaction de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite est donc



Attention à ne pas oublier les nombres stœchiométriques : une réaction chimique ne peut pas produire d'électrons, il ne doit donc pas en rester dans l'équation bilan !

3 Les électrons migrent par le circuit extérieur de l'électrode de zinc jusqu'à l'électrode d'argent. Connaissant les réactions aux électrodes, on en déduit le mouvement des ions dans le pont salin : leur migration permet de garantir l'électroneutralité des deux solutions. On en déduit le schéma figure 1.

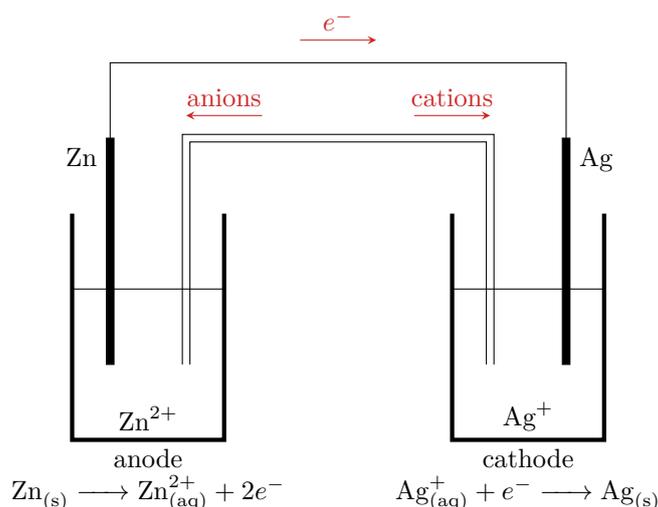


Figure 1 – Mouvement des porteurs de charge dans la pile argent-zinc. Le dessin est fait lorsque la pile débite.

4 Lorsque la pile est usée, la réaction de fonctionnement a atteint son état d'équilibre. Compte tenu de la différence entre les potentiels standard, on peut la supposer quasi-totale. Comme les volumes des deux compartiments sont différents, le bilan de matière doit impérativement être fait en quantité de matière.

On peut éventuellement raisonner avec la règle du gamma, ou poser explicitement le calcul :

$$K = 10^{\frac{2}{0,055} (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)} = 10^{53} .$$

	2Ag^+	+	Zn	=	2Ag	+	Zn^{2+}
état initial	cV		excès		excès		$c'V'$
état d'équilibre	$\simeq 0$		excès		excès		$c'V' + \frac{cV}{2}$

La quantité d'électricité débitée par la pile est reliée au nombre d'électrons ayant transité par le circuit électrique. Comme chaque ion Ag^+ ayant réagi a reçu un électron, on en déduit la charge délivrée par la pile,

$$Q = cV \times \mathcal{F} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ C},$$

où cV est la quantité de matière d'ions Ag^+ ayant réagi et $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$ la constante de Faraday est la charge d'une mole d'électrons.

On peut également raisonner à partir du zinc : pour chaque ion Zn^{2+} formé, deux électrons ont été échangés. La quantité de matière d'électrons échangée est donc le double de la quantité de matière de Zn^{2+} formée, ce qui est bien égal à cV . Attention ! Des ions Zn^{2+} étaient déjà présents initialement dans la demi-pile en quantité $c'V'$... mais il ne faut pas les inclure dans le calcul, car cette quantité ne correspond à aucun échange d'électrons.

Exercice 3 : Accumulateur lithium métal

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

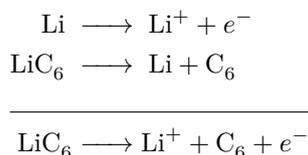


- ▷ Structure et fonctionnement d'une pile ;
- ▷ Capacité.

1 D'après son numéro atomique, le lithium se trouve dans la **deuxième ligne et première colonne** du tableau périodique, juste en dessous de l'hydrogène. Il s'agit d'un **métal alcalin**. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, susceptible de réagir violemment avec l'eau, d'où la nécessité d'un électrolyte organique.

2 On constate que des électrons sont libérés à l'électrode en graphite, signe qu'une oxydation s'y déroule : il s'agit donc de l'anode. À l'inverse, ces électrons sont consommés à l'électrode en oxyde de cobalt, qui est donc la cathode.

3 Les différentes équations de réaction s'écrivent



4 En considérant que le lithium a un NO de +I et l'oxygène de -II, on en déduit que le cobalt a un NO de +III dans LiCoO_2 et de +IV dans CoO_2 . C'est donc CoO_2 l'oxydant et LiCoO_2 le réducteur. La réaction électrochimique qui a lieu à cette électrode s'écrit

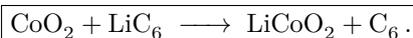


Comme le solvant est organique, il n'y a pas de H^+ à même d'intervenir dans le processus électrochimique ... mais on comprend facilement que l'ion lithium remplit un rôle analogue.

5 L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



6 Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

7 D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de CoO_2) vaut

$$E_{\text{CoO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$e = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad \boxed{e = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V}.}$$

8 La formule chimique LiC_6 montre que la structure peut contenir jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone. Ainsi, la nombre d'atomes de lithium pour $m_0 = 1 \text{ g}$ de graphite s'écrit

$$N_{\text{Li}} = \frac{N_{\text{C}}}{6} = \frac{n_{\text{C}} \times \mathcal{N}_{\text{A}}}{6} = \frac{m_0 \mathcal{N}_{\text{A}}}{6M_{\text{C}}} = 8,4 \cdot 10^{21}.$$

Chaque atome de lithium peut libérer un électron, mais seule la moitié des atomes participe, la charge pouvant être délivrée s'écrit donc

$$Q = \frac{N_{\text{Li}}}{2} e = \frac{m_0 \mathcal{N}_{\text{A}} e}{12M_{\text{C}}}$$

En se ramenant à la masse de l'électrode, la capacité massique s'écrit donc

$$\boxed{q = \frac{\mathcal{F}}{12M_{\text{C}}} = 0,185 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}.$$

Rappelons que $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s}$ donc $1 \text{ A} \cdot \text{h} = 1 \text{ A} \times 3600 \text{ s} = 3600 \text{ C}$.

Électrolyses

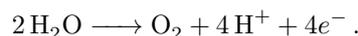
Exercice 4 : Nickelage du fer par dépôt électrolytique

oral banque PT | 💡 2 | ✂️ 2 | Ⓜ️



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

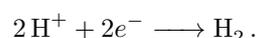
1 La branche DE est une oxydation qui se termine par un mur, ce ne peut donc être que



La branche BC est une réduction qui se finit par un palier de diffusion, c'est donc celle d'un soluté, en l'occurrence

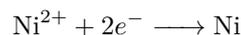


Enfin, la branche AB est une réduction se finissant par un mur :



2 Les espèces électroactives présentes sont Ni, Ni^{2+} et H_2O . Le but étant de recouvrir de nickel la pièce de fer.

▷ l'électrode de fer est forcément le lieu d'une réduction : celle de Ni^{2+} en Ni



▷ par conséquent, l'électrode inerte est le lieu d'une oxydation, et comme le seul réducteur présent à cette électrode est l'eau il ne peut s'agir que de



3 Si aucun facteur cinétique n'est à prendre en compte, la tension seuil d'électrolyse est égale à la différence des potentiel de Nernst des électrodes.

$$\begin{cases} E_{\text{cathode}} = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Ni}^{2+}] = -0,32 \text{ V} \\ E_{\text{anode}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 0,93 \text{ V}. \end{cases}$$

La tension thermodynamique serait donc

$$U_{\text{thermo}} = 1,25 \text{ V}.$$

4 La surtension U_r décrit la chute ohmique, liée à la résistance intrinsèque du système. La tension totale à appliquer vaut

$$U = U_{\text{thermo}} + \eta_a + |\eta_c| + U_r = 2,1 \text{ V}.$$

5 Un courant $I = 1,8 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 3600 \text{ s}$ permet le passage d'une charge

$$Q_{\text{éch}} = I \Delta t = 6480 \text{ C}.$$

Compte tenu du rendement faradique de 80 %, la charge utile échangée n'est que $Q_u = 0,8 Q_{\text{éch}}$, ce qui donne une quantité de matière d'électrons consommés par la réaction utile

$$n_e = \frac{0,8 Q_{\text{éch}}}{\mathcal{F}} = 5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

D'après l'équation électrochimique cathodique, il faut 2 mol d'électrons pour déposer 1 mol de nickel. La quantité de matière de nickel déposée en une heure vaut donc

$$n_{\text{Ni}} = \frac{n_e}{2} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol},$$

ce qui donne une masse

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} = 1,6 \text{ g}.$$

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.

1 Le potentiel à courant nul est celui donné par la loi de Nernst : en l'absence d'indication sur les concentrations, on ne peut que dire qu'il est de l'ordre du potentiel standard. Cela permet d'affecter les courbes aux différents couples, sachant que $j > 0$ est associé à une oxydation et respectivement pour $j < 0$.

Le sujet demande d'écrire des demi-équations sur les courbes, ce qui est un peu bizarre, et ne se fait en général pas ... on se contente de la notation symbolique $\text{Red} \longrightarrow \text{Ox}$ ou $\text{Red} \longleftarrow \text{Ox}$, comme nous l'avons toujours fait en cours.

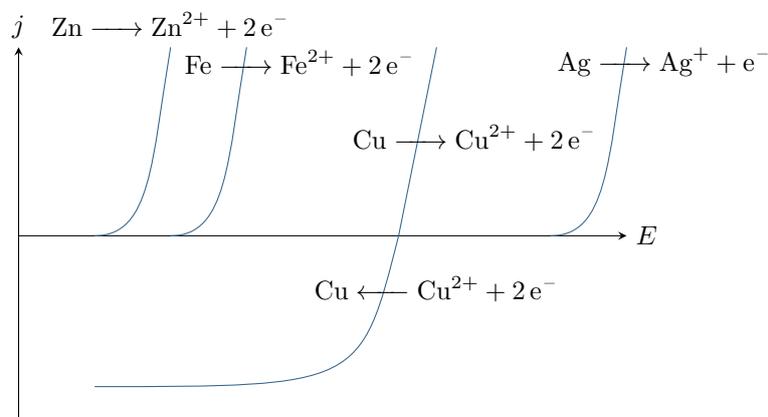


Figure 2 – Courbes intensité-potential légendées.

2 L'énoncé indique que « des métaux de l'électrode ① sont oxydés », il s'agit donc d'une anode ... il dit aussi que « du cuivre se redépose à l'électrode ② », il y a donc une réduction à cette électrode qui est la cathode. Dans une électrolyse, l'anode est l'électrode de plus haut potentiel : on a donc $E_1 > E_2$ donc $U > 0$.

3 On constate qu'il existe un potentiel mixte pour la réaction entre Cu^{2+} et Fe d'une part et Zn d'autre part. L'oxydation de Cu et Zn se fait donc spontanément dès qu'ils sont en contact avec Cu^{2+} , c'est-à-dire dès que les impuretés sont en contact avec la solution : ces métaux sont récupérés **sous forme oxydée, dans la solution électrolytique**.

En revanche, dans le cas de l'argent, la réaction n'est pas spontanée et ne peut avoir lieu que si la tension imposée entre les électrodes est supérieure à la différence des potentiels standard, soit 0,45 V. Comme l'énoncé indique que $U < 0,4\text{V}$, l'électrolyse n'a pas lieu : l'argent est donc récupéré **sous forme métallique dans les boues solides**.

4 Raisonnons sur une surface $S = 1\text{ m}^2$ d'électrode pendant une durée $\Delta t = 1\text{ h}$. Le courant qui parcourt le système vaut $I = jS$, donc la charge échangée pendant la durée Δt vaut

$$Q = I \Delta t = j S \Delta t.$$

Cette charge correspond à une quantité de matière d'électrons échangée

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{j S \Delta t}{\mathcal{F}}.$$

Enfin, d'après l'équation de réaction électrochimique, la purification de 1 mol de cuivre nécessite 2 mol d'électrons, si bien que la quantité de matière de cuivre purifiée vaut

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_e}{2} = \frac{j S \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

ce qui donne en masse

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} = \frac{j S \Delta t M_{\text{Cu}}}{2\mathcal{F}} = 360\text{ g}.$$

Même si l'énoncé ne le fait pas (et qu'on pourrait s'en passer), je pense qu'il est plus prudent de fixer des notations pour S et Δt et de les remplacer dans le résultat. De même, il n'est pas nécessaire d'exprimer le résultat d'une telle question en « $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ».

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.

1 Le schéma de l'électrolyseur est représenté figure 5. Le sulfate de sodium libère des ions Na^+ et SO_4^{2-} qui sont inertes chimiquement : ce sont des ions spectateurs, qui permettent d'augmenter la conductivité de la solution et donc de **diminuer la chute ohmique et les pertes par effet Joule** dans l'électrolyseur.

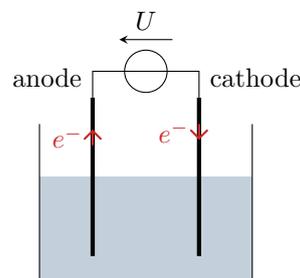
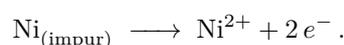
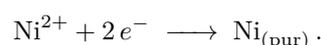


Figure 3 – Schéma de l'électrolyseur.

2 À l'anode, il y a dissolution du nickel impur par oxydation selon la réaction électrochimique



À la cathode, il y a réduction des cations Ni^{2+} en nickel pur selon la réaction électrochimique



Au global, la réaction d'électrolyse s'écrit



3 Voir figure 4, les couples sont tous rapides donc les courbes sont affectées uniquement à partir des potentiels standard. Les réductions des cations donnent lieu à un palier de diffusion, mais pas les oxydations des métaux car c'est directement l'électrode qui est attaquée. Comme le cadmium et le cuivre sont des impuretés, les ions Ni^{2+} sont en concentration très supérieure dans l'électrolyte, donc le courant de diffusion est très supérieur également.

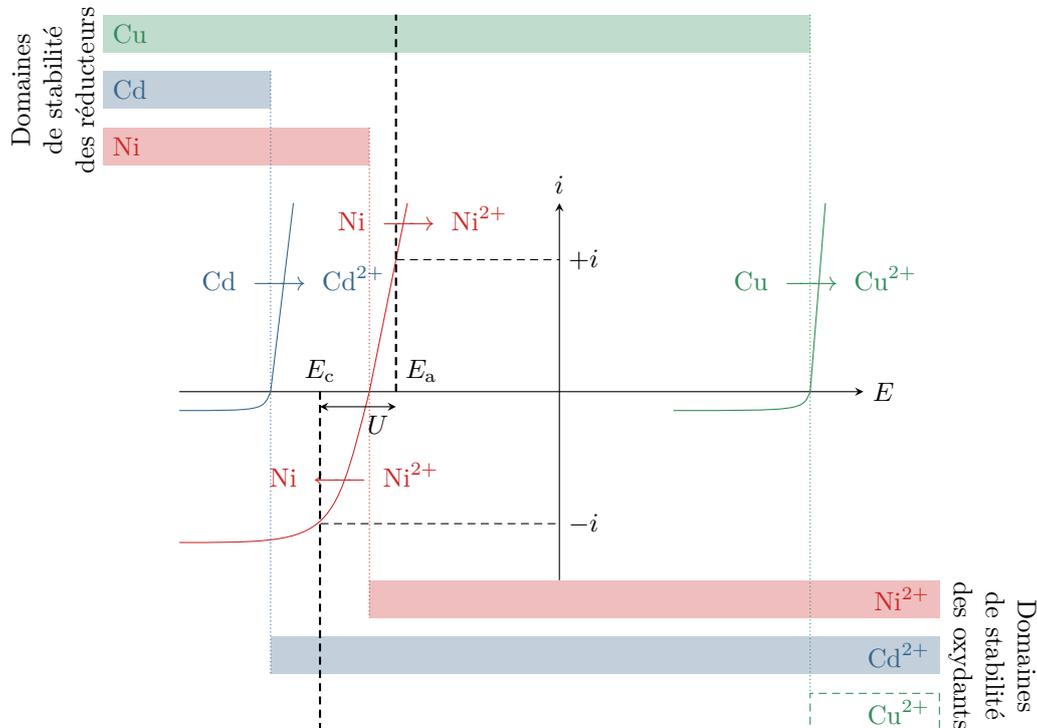


Figure 4 – Allure des courbes intensité-potential. Le diagramme de stabilité de Cu^{2+} est représenté en pointillés, car l'espèce n'est pas présente dans le milieu au cours de l'électrolyse.

4 Compte tenu de l'allure des courbes, le cadmium passe en solution dès qu'une tension quelle qu'elle soit est imposée. De même, comme le couple du nickel est rapide alors l'anode se dissout dès qu'une tension même très faible est imposée. Comme l'anode de nickel est dissoute dans l'opération (le nickel étant récupéré sur la cathode), il n'est pas nécessaire d'imposer une tension élevée pour dissoudre les impuretés de cuivre : elles vont rester à l'état solide et simplement tomber au fond de la cuve d'électrolyse. En revanche, si jamais la tension était trop élevée, alors les impuretés de cadmium risqueraient de se déposer également à la cathode. Au final, les impuretés de cadmium restent dissoutes dans l'électrolyte alors que les impuretés de cuivre tombent en fond de cuve sous forme de boue solide, comme l'indiquent qualitativement les diagrammes de stabilité représentés figure 4.

5 Comme le cadmium et le cuivre sont des impuretés, la majorité des électrons circulant dans le circuit sont dus aux réactions du nickel. On ne considère donc qu'elles pour déterminer le courant. On sait qu'il existe une différence de potentiel U entre les électrodes, et on sait qu'elles sont parcourues par le même courant. On cherche donc sur chaque branche d'oxydation et de réduction les points séparés de U en abscisse et donnant lieu à des courants opposés en ordonnée. Une fois ces points identifiés, leur ordonnée vaut respectivement $\pm i$ et leur abscisse permet d'identifier le potentiel de l'anode et de la cathode.

6 La charge échangée pendant la durée Δt vaut

$$Q = I \Delta t .$$

Le nombre de mol d'électrons échangés est donc

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{I \Delta t}{\mathcal{F}} .$$

Or compte tenu des équations de réaction électrochimique, purifier 1 mol de nickel demande de transférer 2 mol d'électrons. La masse de nickel purifiée est donc

$$m_{\text{Ni}} = \frac{n_e}{2} M_{\text{Ni}} \quad \text{soit} \quad m_{\text{Ni}} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M_{\text{Ni}} .$$

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.

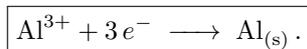
1 Compte tenu de son numéro atomique, l'aluminium se trouve dans la troisième colonne du tableau périodique. Pour avoir la configuration du gaz noble qui le précède, il faut donc qu'il perde trois électrons, d'où le fait qu'il forme préférentiellement Al^{3+} .

2 Comme $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$ il vient

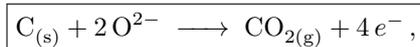


On en déduit que les ions libérés sont Al^{3+} (NO +III) et O^{2-} (NO -II et cohérent avec l'électronneutralité).

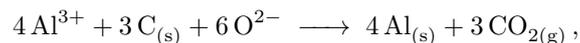
3 Le schéma de l'électrolyseur est représenté figure 5. Le but de l'électrolyse est de réduire Al^{3+} en Al : c'est donc la réaction cathodique,



Comme ce processus ne libère pas de CO_2 , il est forcément produit à l'anode. Les espèces susceptibles de réagir seraient O^{2-} et $\text{C}_{(\text{s})}$, c'est-à-dire l'électrode. On en déduit la réaction anodique,



qui se fait donc par consommation de l'électrode en graphite. L'équation bilan s'écrit donc



soit en réécrivant l'alumine

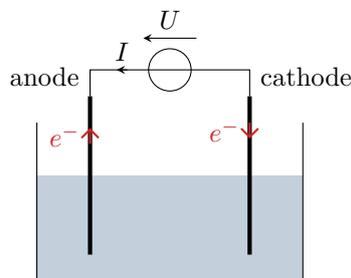
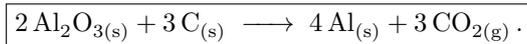


Figure 5 – Schéma de l'électrolyseur.

4 Les espèces oxydées et réduites sont solubles, les courbes présentent donc des paliers de diffusion. Augmenter U ne permet pas de produire davantage d'aluminium : dès que la tension U imposée est suffisante pour avoir un courant I non nul, la réaction se poursuit jusqu'à consommation totale des réactifs. Avec la tension U telle que représentée sur la figure 6, augmenter U ne permet pas non plus d'accélérer la production car la cinétique est limitée par la diffusion des ions dans le bain d'électrolyse : l'intensité obtenue est déjà celle du palier de diffusion.

5 Une tonne d'alumine correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}} = 9,8 \cdot 10^3 \text{ mol} .$$

D'après l'équation bilan, on forme $2n$ mole d'aluminium à partir de n mole d'alumine. On en déduit la masse d'aluminium formée,

$$\boxed{m_{\text{Al}} = 2nM_{\text{Al}} = 5,3 \cdot 10^5 \text{ g} = 0,53 \text{ tonne} .}$$

D'après l'équation de la réaction cathodique, produire $2n$ moles d'aluminium demande d'échanger $6n$ moles d'électrons. Connaissant l'intensité I , on en déduit le nombre n_e de moles d'électrons échangés chaque seconde,

$$n_e = \frac{I}{N_A e} = 3,6 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} .$$

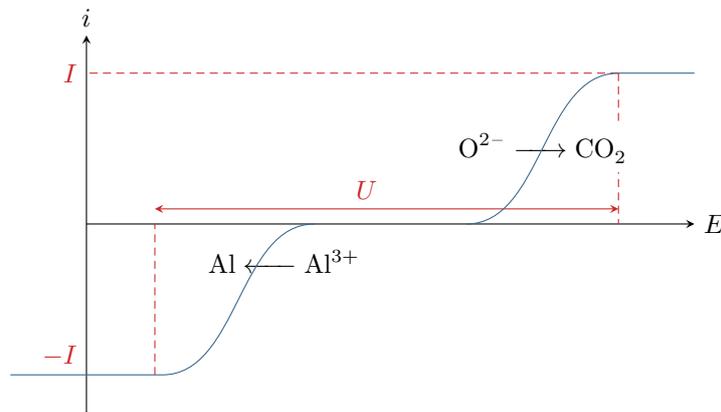
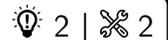


Figure 6 – Courbes intensité-potentiel.

Le temps nécessaire à l'électrolyse vaut donc

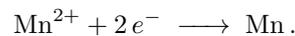
$$\Delta t = \frac{2n}{n_e} = 5,4 \cdot 10^3 \text{ s} = 1\text{h}30.$$

Exercice 8 : Production du manganèse

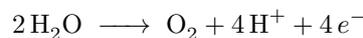


- ▷ Tension d'électrolyse ;
 ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

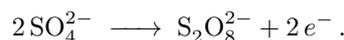
1 Le but étant de produire du manganèse, il doit y avoir réduction de Mn^{2+} à la cathode selon la réaction



À l'anode, il peut y avoir ou bien oxydation de l'eau en dioxygène selon la réaction



ou bien oxydation des anions sulfate selon la réaction



Compte tenu des potentiels standard, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} < E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$, le plus probable est que la réaction soit l'oxydation de l'eau.

2 La tension minimale d'électrolyse correspond à l'écart des potentiels de Nernst,

$$E_N(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}}{\underbrace{a_{\text{Mn}}}_{=1}} = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$$

$$E_N(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \frac{a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 0,93 \text{ V}.$$

On en déduit la tension minimale « thermodynamique » d'électrolyse

$$U_{\min} = 0,93 - (-1,17) \quad \text{soit} \quad \boxed{U_{\min} = 2,1 \text{ V} .}$$

3 La tension réelle d'électrolyse vaut

$$\boxed{U = U_{\min} + \eta_a + \eta_c + \eta_{\text{ohm}} = 4,45 \text{ V} .}$$

4 L'intensité du courant d'électrolyse vaut $I = JS = 35 \text{ kA}$. Raisonons sur une durée $\Delta t = 24 \text{ heures} = 86 \cdot 10^3 \text{ s}$. La charge totale échangée entre les électrodes est

$$Q_{\text{éch}} = I \Delta t = 3,0 \cdot 10^9 \text{ C},$$

ce qui correspond au transfert d'une quantité de matière d'électrons

$$n_{\text{éch}} = \frac{Q_{\text{éch}}}{\mathcal{F}} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ mol}.$$

Or d'après l'équation de réaction électrochimique, il faut 2 mol d'électrons pour former 1 mol de manganèse métallique. La quantité de matière de manganèse produite quotidiennement est donc

$$n_{\text{Mn}} = \frac{n_{\text{éch}}}{2}$$

ce qui correspond à une masse

$$m_{\text{Mn}} = n_{\text{Mn}} M_{\text{Mn}} = 860 \text{ kg}.$$

5 On peut supposer que les deux réactions anodiques envisagées à la première question ont lieu simultanément, si bien que toute la charge échangée n'est pas utilisée pour la réduction de Mn^{2+} en Mn. En reprenant le raisonnement de la question précédente, on en déduit que la quantité de matière utile d'électrons échangée vaut

$$n_{\text{u}} = 2 \frac{m_{\text{Mn, réelle}}}{M_{\text{Mn}}} = 1,9 \cdot 10^4 \text{ mol}.$$

On en déduit le rendement faradique,

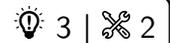
$$r = \frac{n_{\text{u}}}{n_{\text{éch}}} = 0,61.$$

6 L'énergie totale consommée en une journée est

$$\mathcal{E} = U I \Delta t = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ J},$$

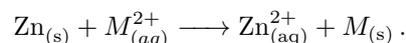
ce qui permet de produire 530 kg de manganèse, soit une **consommation de 25 MJ · kg⁻¹**.

Exercice 9 : Hydrométallurgie du zinc



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

1 Reproduisons figure 7 les courbes i-E données par l'énoncé en ne conservant que les branches intéressantes, c'est-à-dire uniquement celles qui correspondent aux espèces présentes dans la solution issue du processus de lixiviation. Même si les courbes sont trop raides pour qu'il puisse être tracé sur la figure, on constate qu'**il existe un potentiel mixte** pour la réaction de Zn avec chaque impureté présente : ces réactions ont donc lieu. L'équation bilan avec une impureté M^{2+} quelconque s'écrit

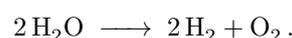


Les impuretés se trouvent **sous forme métallique**, le filtrage permet donc de les éliminer afin de les valoriser.

En particulier, la production mondiale de cadmium ne repose que sur l'exploitation des résidus de la métallurgie du zinc.

2 Le but de l'opération est de produire du Zn ... or on consomme du Zn pour former du Zn^{2+} , ce qui ne semble pas optimal. C'est toutefois astucieux, car cela permet **d'éliminer les impuretés sans en ajouter de nouvelles**. En effet, l'utilisation d'un autre réducteur aurait simplement remplacé les impuretés par d'autres, et on peut constater sur les courbes i-E qu'une électrolyse aurait pu permettre à toutes impuretés de se redéposer à la cathode.

3 Les électrodes et les ions sulfate étant considérés inertes, les espèces présentes susceptibles de réagir sont les ions Zn^{2+} , l'eau et H^+ . Ainsi à l'anode on ne peut qu'oxyder l'eau en O_2 , et à la cathode on peut réduire Zn^{2+} et H^+ . On constate sur la figure 8 que, thermodynamiquement, la réaction la plus facile est l'**électrolyse de l'eau**,



Évidemment, cette réaction ne produit pas de zinc !

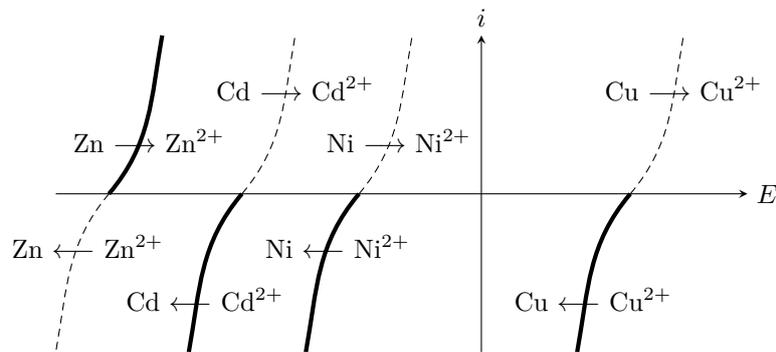
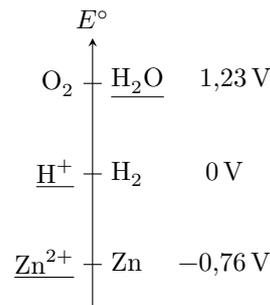
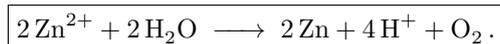
Figure 7 – Courbes i - E pour l'interprétation de la cémentation.

Figure 8 – Axe des potentiels standards.

Rappelons que lorsque deux réactions d'électrolyses concurrentes peuvent avoir lieu, c'est celle de plus petite tension seuil qui a lieu prioritairement (cela se voit très bien avec des courbes i - E). En ne considérant que les données thermodynamiques, la tension seuil est égale à la différence des potentiels de Nernst, que l'on peut approximer par l'écart entre les potentiels standard.

4 La courbe en réduction du couple H^+/H_2 est décalée vers la gauche à cause d'une forte **surtension**. C'est donc la réaction d'électrolyse de Zn^{2+} qui demande la plus petite tension seuil. Ainsi, la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu est



5 Raisonnons par lecture graphique des courbes de la figure 9, en cherchant le potentiel des deux électrodes pour lequel la densité de courant d'électrolyse du zinc est $j_{\text{Zn}} = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Au potentiel de la cathode donnant cette densité de courant (en valeur absolue!), la réduction de H^+ se fait avec un courant non nul de l'ordre de $j_{\text{H}^+} = 70 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ et vient concurrencer celle de Zn^{2+} . La densité de courant totale à imposer est donc

$$j_{\text{tot}} = j_{\text{Zn}} + j_{\text{H}^+} = 570 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}.$$

6 La charge transférée est directement proportionnelle au courant et donc à la densité de courant. Ainsi,

$$r = \frac{\text{charge utile}}{\text{charge totale}} = \frac{j_{\text{Zn}}}{j_{\text{tot}}} = 88\%.$$

7 Plaçons le point de fonctionnement anodique figure 9 à partir de la densité de courant totale. On lit alors

$$\begin{cases} E_a = 2,45 \text{ V} \\ E_c = -1,05 \text{ V} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \boxed{U = E_a - E_c = 3,5 \text{ V}.}$$

La tension à imposer est en réalité supérieure à la tension calculée à cause des phénomènes de chute ohmique dans l'électrolyseur.

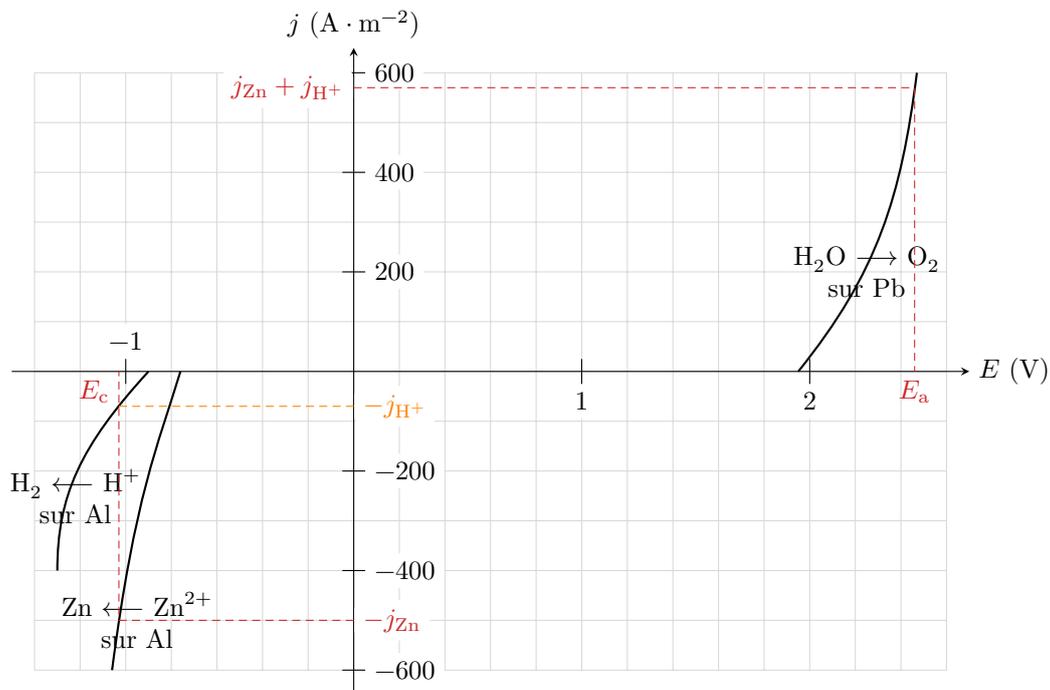


Figure 9 – Courbes i-E pour l'interprétation de l'électrolyse.

8 Raisonons pour $\Delta t = 1 \text{ h}$ et $S = 1 \text{ m}^2$ d'électrode. D'après un bilan de matière, former 1 mol de zinc exige de transférer 2 mol d'électrons. Ainsi, la charge totale Q transférée pendant la durée Δt vaut

$$\begin{aligned}
 Q &= \underset{\substack{\uparrow \\ \text{chimie}}}{2n_{\text{Zn}}} \times \mathcal{N}_A \times e = \frac{2m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \mathcal{F} \\
 &= \underset{\substack{\uparrow \\ \text{élec}}}{I_{\text{Zn}}} \Delta t = j_{\text{Zn}} S \Delta t
 \end{aligned}$$

Par identification, on en déduit

$$m_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}} j_{\text{tot}} S \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

On récupère donc **0,610 kg de zinc par heure d'électrolyse et par m² d'électrode.**

Ne pas oublier de convertir Δt en secondes pour la cohérence des unités.

L'installation considérée produit donc une masse quotidienne de

$$m_{\text{tot}} = 0,610 \times 24 \times (100 \times 1,5) \quad \text{soit} \quad m_{\text{tot}} = 2,2 \text{ tonnes par jour.}$$

9 L'énergie consommée par l'électrolyseur pendant une durée Δt vaut

$$\mathcal{E} = I_{\text{tot}} U \Delta t = \frac{I_{\text{Zn}}}{r} U \Delta t$$

Or on a montré à la question précédente que

$$I_{\text{Zn}} \Delta t = \frac{2m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \mathcal{F} \quad \text{donc} \quad \mathcal{E} = \frac{2m_{\text{Zn}} \mathcal{F} U}{r M_{\text{Zn}}}.$$

Ainsi, le procédé consomme **$1,4 \cdot 10^7 \text{ J}$ par kg de zinc produit.**