




Conversion d'énergie : piles et électrolyses

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

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés



Questions de cours

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

24.1 - Comparer la structure d'une pile et celle d'un électrolyseur en justifiant les différences.

Il faut en particulier expliquer pourquoi une pile doit (la plupart du temps) être séparée en deux demi-piles reliées par un pont salin alors que ce n'est (la plupart du temps) pas le cas pour un électrolyseur.

24.2 - Sur un exemple décrit par l'interrogateur, expliquer qualitativement le fonctionnement d'une pile : sens du courant ou polarité, réactions électrochimiques aux électrodes, anode et cathode, mouvement des porteurs de charge. L'interrogateur précisera ou bien le sens du courant dans le circuit extérieur, ou bien la polarité de la pile (fém).

On se limitera aux cas les plus simples ! Les cas plus compliqués (électrolyte solide, pile de concentration, etc.) sont à réserver pour les exercices. J'ai traité en cours l'exemple de la pile Daniell, qui peut tout à fait être réutilisé comme support à cette question de cours.

24.3 - Sur un exemple décrit par l'interrogateur, expliquer qualitativement le fonctionnement d'un électrolyseur : sens du courant ou de la tension d'électrolyse, réactions électrochimiques aux électrodes, anode et cathode, mouvement des porteurs de charge. L'interrogateur précisera ou bien le sens du courant forcé par le générateur, ou bien le sens (signe) de la tension d'électrolyse.

On se limitera aux cas les plus simples ! Les cas plus compliqués sont à réserver aux exercices. J'ai traité en cours l'exemple de l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes inertes, qui peut tout à fait être réutilisé comme support à cette question de cours.



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

24.5 - 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 ou laissé à l'initiative de l'étudiant.

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.

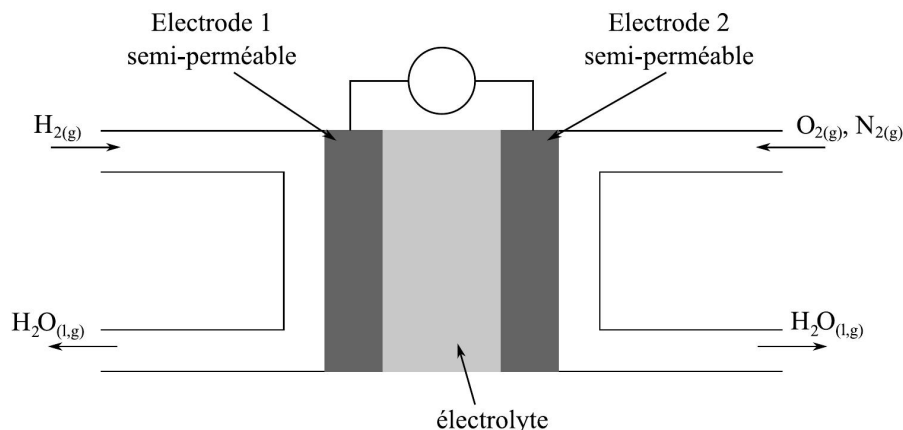


Figure 1 – Schéma de principe d'une pile à combustible.

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 $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$.

- 1 - Indiquer les configurations électroniques fondamentales des atomes constitutifs des réactifs et du produit. En déduire les schémas de Lewis des trois molécules.
- 2 - 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.
- 3 - Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
- 4 - Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
- 5 - 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.

- 6 - 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.
- 7 - 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 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 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 $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 9,65 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 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 usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 3 : Accumulateur lithium métal

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓜ

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

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxo de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li . Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .


Données :

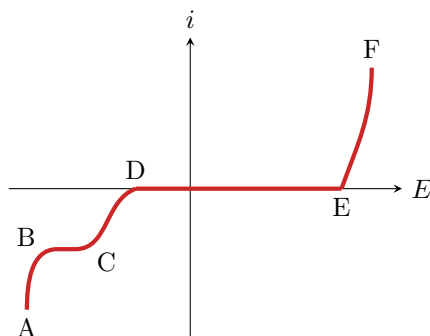
- ▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
 ▷ Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 ▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.

- Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- Déterminer la force électromotrice de la pile.
- Déterminer la capacité C de la pile en $\text{A} \cdot \text{h}$ pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Électrolyses**Exercice 4 : Nickelage du fer par dépôt électrolytique**

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓜ

- 
 ▷ 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 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Identifier les branches AB, BC, CD et EF du diagramme ci-dessus.
- Décrire ce qui se passe sur chaque électrode.
- Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?
- 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 ?
- 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. On rappelle que le rendement faradique représente la fraction du courant d'électrolyse réellement consommé par la réaction d'intérêt.

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 : 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 2 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 ?

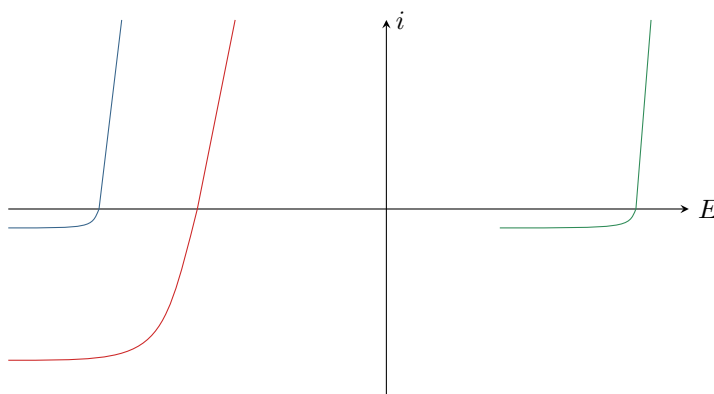


Figure 2 – Courbes intensité-potential pour la purification du nickel.

- 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 2 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 6 : Électrolyse de l'alumine

oral CCINP PSI | 2 | 2

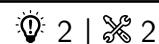


- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tracé qualitatif de courbes intensité-potential ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

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 $Z = 13$. Donner sa configuration électronique. Quel est l'ion d'aluminium préférentiellement formé ?
- 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-potential 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 7 : Production du manganèse

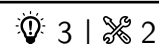
- ▷ Tension d'électrolyse ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

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 surtensions 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 8 : 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 3, 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 ?
- 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.

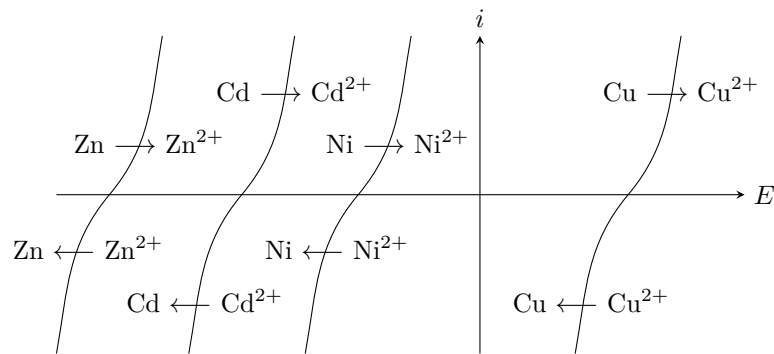


Figure 3 – Courbes intensité-potential pour l'interprétation de la cémentation.

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 entraînait en compte. Pourrait-on produire du zinc métallique de la sorte ?

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

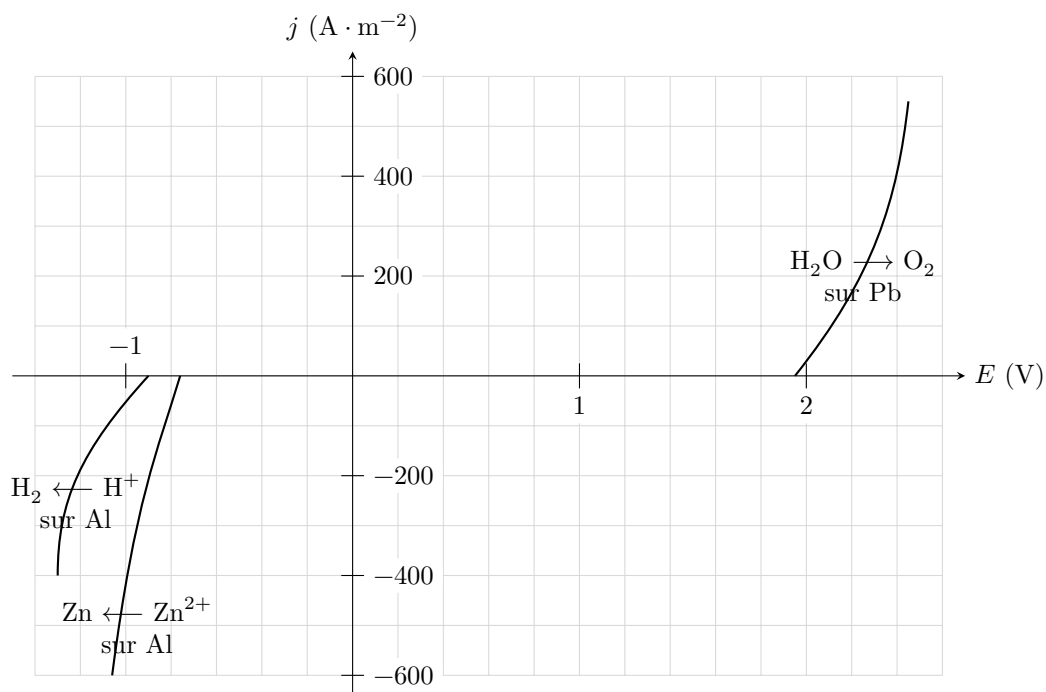


Figure 4 – Courbes intensité-potential pour l'interprétation de l'électrolyse.

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 $4,2 \text{ V}$. Quelle peut être l'origine de cet écart ?

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.