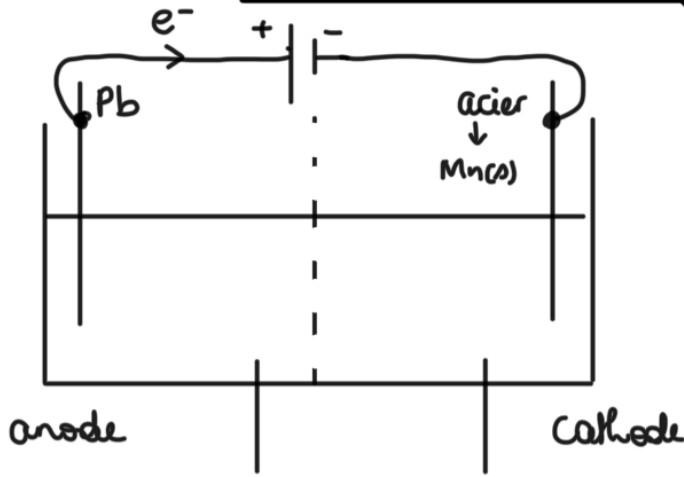


# Préparation du manganèse par électrolyse (CCiNP)



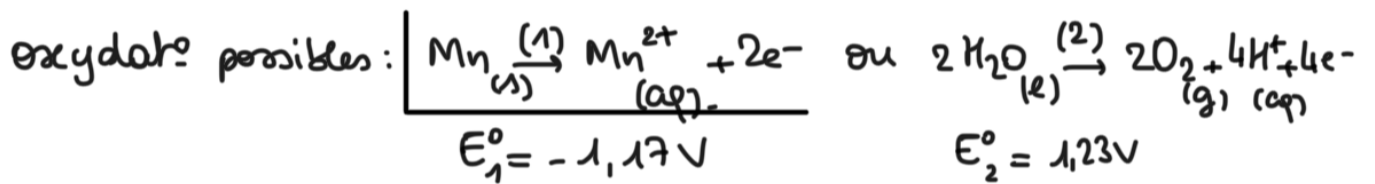
A
B  
(Mn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)
(Mn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)  
pH=1,0
pH=6,0 → ajusté par (2NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

## Compartiment de droite

### étude (a)

inventaire des espèces présentes

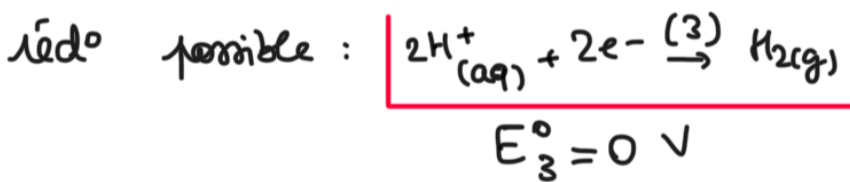
ox	red
H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
	Mn



$$E_{N2} = E_2^{\circ} - \alpha \text{pH} = 0,87 \text{ V}$$
(\*)

↳ proche du pot. de Nernst de la courbe

⇒ (1) observée



$$E_{N3} = E_3^{\circ} - \alpha \text{pH} = -0,36 \text{ V}$$
(\*)

→ présence d'un surpotentiel cathodique

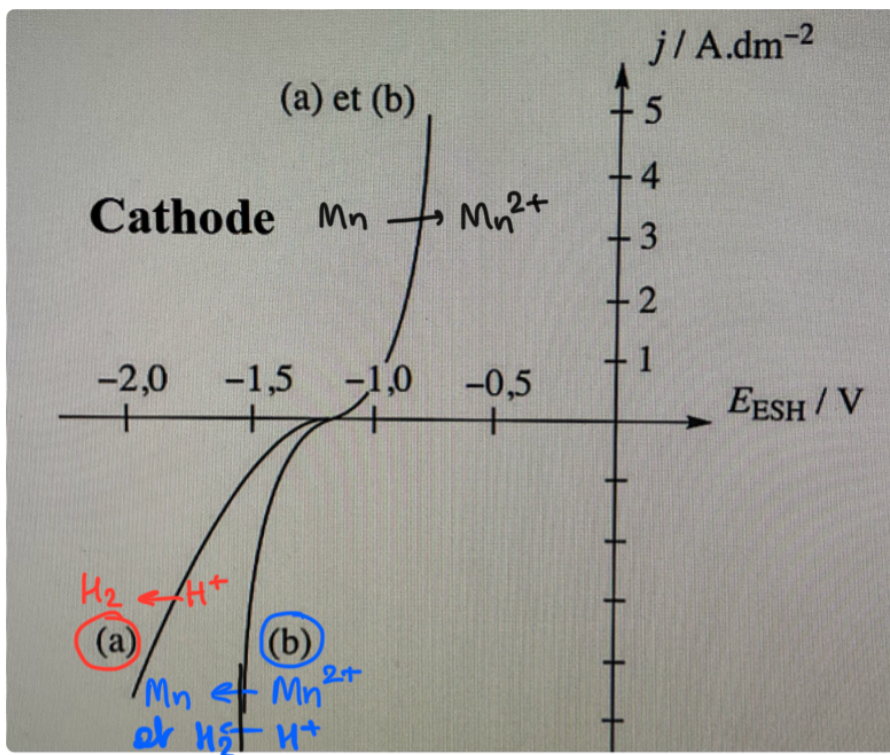
## étude (b) il faut rajouter Mn<sup>2+</sup> à l'inventaire des oxydants



$E_4^{\circ} = E_1^{\circ} = -1,17 \text{ V}$

↳ proche du pot. de Nernst de la courbe

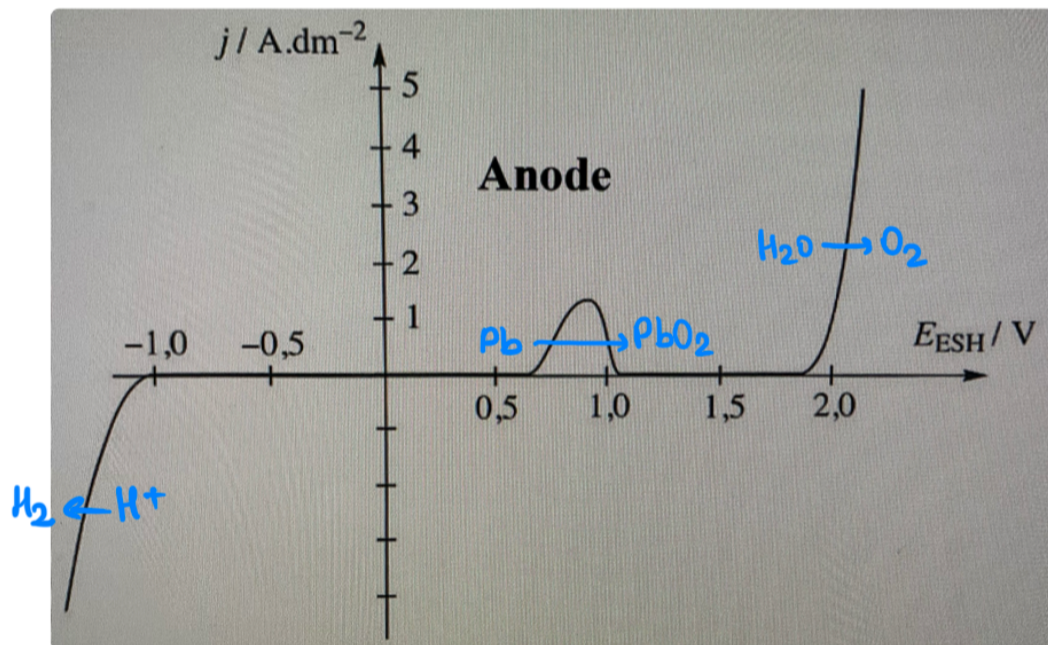
⇒ (4) observée en plus de (3)



Pour le compartiment de gauche

inventaire des espèces présentes :

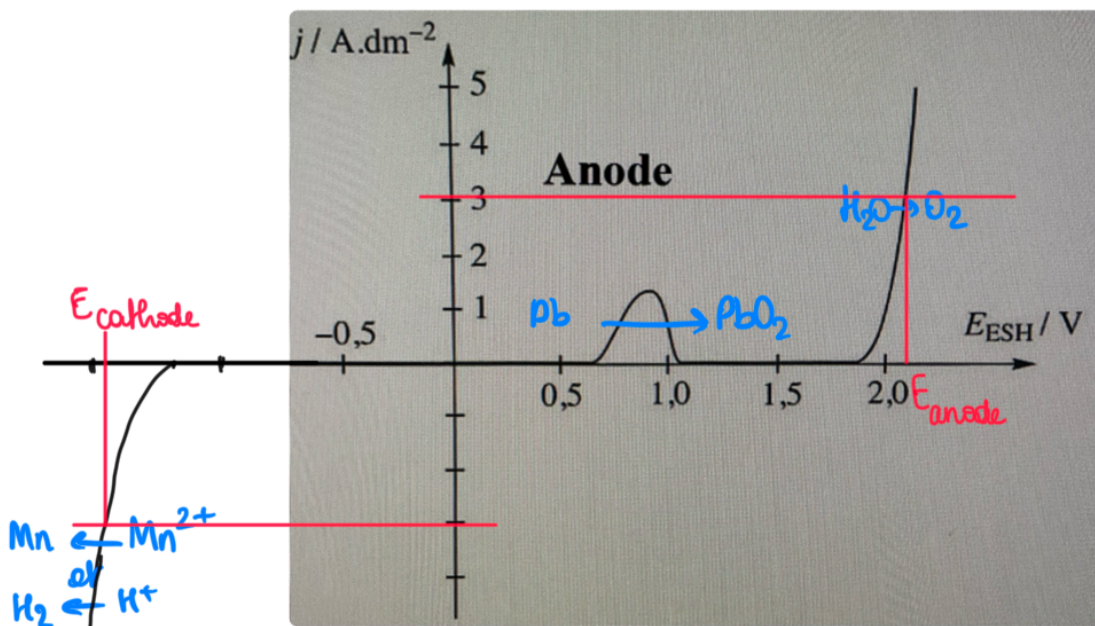
ox	red
$E_3 = -0,06V \leftarrow E_3^0 = 0V \leftarrow H_2O \rightarrow H^+$	$H_2O \rightarrow E_2^0 = 1,23V \rightarrow E_2 = 1,17V$
$E_4^0 = -1,17V \leftarrow Mn^{2+}$	$Pb \rightarrow E_5^0 = 0,63V$



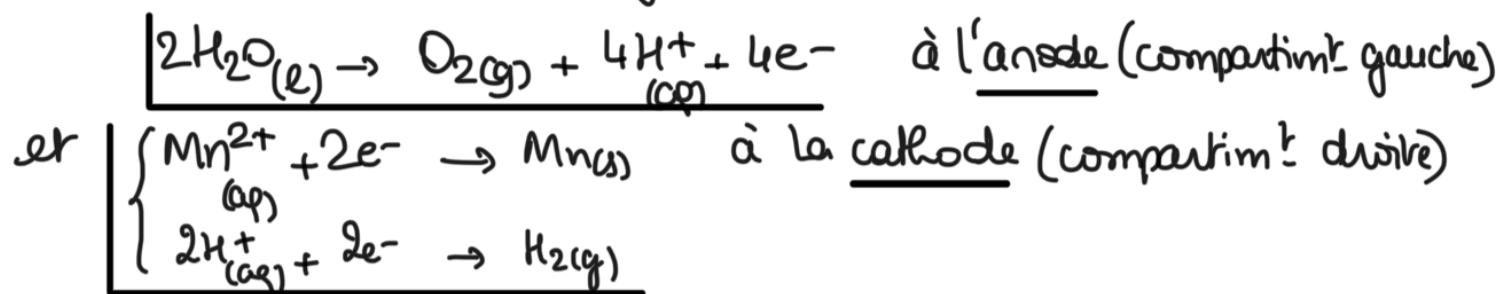
Electrolyseur : branche anodique du compartiment de gauche

cathodique

droite (b)



lors du fonctionnement de l'électrolyseur, après que la surface de l'électrode de Pb s'est oxydée en  $PbO_2$ , on observe



2) on a  $j = 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} \Rightarrow \begin{cases} E_{\text{anode}} \approx 2,1 \text{ V} \\ E_{\text{cathode}} \approx -1,4 \text{ V} \end{cases}$  par lecture des courbes

ainsi  $\boxed{U_0 = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 3,5 \text{ V}}$

en tenant compte de la chute ohmique, on a:

$$\boxed{U = U_0 + 0,8 \text{ V} = 4,3 \text{ V}}$$

on a  $E_{\text{anode}} = E_{N_2} + \eta_{\text{anodique}}$

avec  $E_{N_2} = E_{O_2} - \alpha \text{ pH} = 1,17 \text{ V}$

ainsi  $\boxed{\eta_{\text{anodique}} = 0,93 \text{ V}}$

de même  $E_{\text{cathode}} = E_{N_4} + \eta_{\text{cathodique}}$

avec  $E_{N_4} = E_4^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{[Mn^{2+}]}{C^0 \cdot 1} = E_4^0 = -1,17 \text{ V}$

ainsi  $\boxed{\eta_{\text{cathodique}} = -1,4 + 1,17 = -0,23 \text{ V}}$

3) une partie du courant est associée à la réduction de  $H^+$  en  $H_2$

ou vu des courbes (a) et (b)  $\Rightarrow \boxed{\eta = \frac{5}{6} < 1}$

4)  $m(Mn) = 50 \times m_1(Mn)$  pour une cellule

$$m_1(Mn) = n_1(Mn) \cdot M(Mn) = \eta \cdot \frac{m(e^-)}{2} \cdot M(Mn) = \frac{\eta \cdot Q}{2F} \cdot M(Mn)$$

$$\Rightarrow m_1(Mn) = \eta \cdot \frac{j \cdot S \cdot \Delta t}{2F} \cdot M(Mn)$$

$$\boxed{m(Mn) = 25 \cdot \frac{\eta \cdot j \cdot S \cdot \Delta t \cdot M(Mn)}{F}}$$

AN avec  $\eta = 5/6$

$$j = 3 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}; S = 2 \text{ m}^2; \Delta t = 24 \times 3600$$

$$M(\text{Mn}) = 55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}; F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \underline{m(\text{Mn}) = 616 \cdot 10^3 \text{ g} = 616 \text{ kg}}$$

$$5) \left[ e = \frac{\mathcal{E}}{m(\text{Mn})} = \frac{50 \cdot P \cdot \Delta t}{m(\text{Mn})} = \frac{50 \cdot U \cdot j \cdot S \cdot \Delta t}{m(\text{Mn})} \right]$$

AN: avec  $U = 4,3 \text{ V}; j = 3 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}; S = 2 \text{ m}^2; \Delta t = 24 \times 3600$

$$m(\text{Mn}) = 616 \text{ kg pour } \Delta t = 1 \text{ j}$$

$$\Rightarrow \boxed{e = 1,81 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}}$$

(\*) calcul des pot. de Nernst des couples de l'eau

$$\bullet 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) \quad E_{\text{N}_3} = E_3^0 + \frac{\alpha}{2} \log \frac{([\text{H}^+]/C^0)^2}{P_{\text{H}_2}/P^0}$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar} \\ [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \cdot C_0 \end{array} \right.$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \cdot C_0$$

$$\text{d'où } E_{\text{N}_3} = E_3^0 - \alpha \cdot \text{pH}$$

$$\bullet 2\text{H}_2\text{O} \underset{(\text{l})}{=} \underset{(\text{g})}{\text{O}_2} + \underset{(\text{aq})}{4\text{H}^+} + 4\text{e}^- \quad E_{\text{N}_2} = E_2^0 + \frac{\alpha}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^0} \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{C^0} \right)^4 \right)$$

$$\text{avec } P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$$

$$\text{d'où } E_{\text{N}_2} = E_2^0 - \alpha \cdot \text{pH}$$