

Problème 2

1. La réaction anodique est l'oxydation du manganèse Mn en ions Mn^{2+} :



La réaction cathodique est la réduction des ions H^{+} en dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ sur manganèse :



2. La réaction anodique est identique dans la mesure où on utilise la même électrode en manganèse. À la cathode on assiste à deux réductions possibles : la réduction des ions H^{+} en dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ sur manganèse et la réduction des ions Mn^{2+} en manganèse selon la réaction :

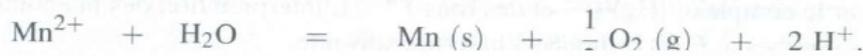


3. Un métal est passivé lorsqu'il est recouvert par une couche d'oxyde ou d'hydroxyde solide qui le protège d'une poursuite du processus d'oxydation. Dans le cas étudié, l'électrode en plomb est *a priori* passivée par la formation d'oxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$ selon l'équation :



Pour un potentiel supérieur au potentiel de passivation du plomb (potentiel de l'ordre de 2 V), on assiste à l'oxydation du solvant (eau) en dioxygène. Notons que l'interprétation précédente est une simplification de la situation réelle : le plomb peut s'oxyder en milieu sulfate en $\text{PbSO}_4(\text{s})$ qui est susceptible de se réoxyder en dioxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$ (la séquence réelle est beaucoup plus complexe).

4. L'équation-bilan s'écrit :



5. En admettant que $j_{\text{anode}} = -j_{\text{cathode}} = 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, nous estimons que le potentiel de l'anode est voisin de 2,0 V et le potentiel de la cathode est voisin de -1,5 V, soit une tension de $3,5 + 0,8 = 4,3 \text{ V}$ en tenant compte de la chute ohmique.

Le potentiel de l'anode s'exprime par :

$$E_{\text{anode}} = E^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} + \eta_{\text{a}} / \text{V}$$

avec η_{a} surtension anodique. Il vient ici : $1,23 - 0,06 \times 1 + \eta_{\text{a}} = 2,0 \text{ V}$ et donc $\eta_{\text{a}} \approx 0,8 \text{ V}$.

Le potentiel de la cathode s'exprime par :

$$E_{\text{cathode}} = E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}(\text{s})) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Mn}^{2+}]) + \eta_{\text{c}} / \text{V}$$

avec η_{c} surtension cathodique. Il vient ici : $-1,17 + \eta_{\text{c}} \approx -1,5 \text{ V}$ et donc $\eta_{\text{c}} \approx -0,3 \text{ V}$.

6. la réaction de réduction des ions H^{+} sur manganèse est en compétition avec la réduction des ions Mn^{2+} . La totalité du courant ne contribue pas à l'obtention du manganèse.

7. La charge électrique utilisée par une cellule pour l'obtention du manganèse s'écrit :

$$q = \frac{5}{6} j S \Delta t$$

avec S surface de l'électrode et Δt durée de l'opération. Il vient $q = 4,32 \cdot 10^7 \text{ C}$. La quantité de matière n manganèse formé est $n = \frac{q}{2\mathcal{F}} = 223,8 \text{ mol}$, soit $m = 12,3 \text{ kg}$. L'ensemble des cellules produit 15 kg de manganèse.