

Problème 4

Document 1 - Extrait des « Techniques de l'ingénieur »

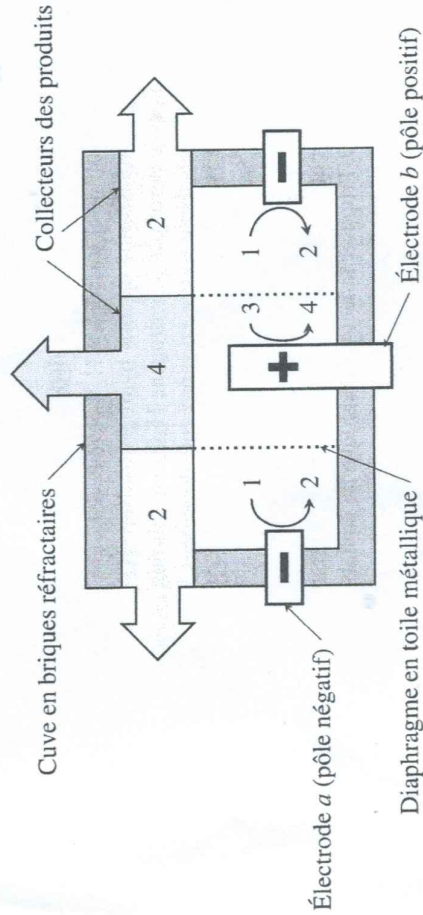
Le lithium métal est obtenu par électrolyse ignée de son chlorure [...] L'électrolyse s'effectue dans une cellule de type DOWN comparable à la cellule produisant le sodium. Cette cellule comprend :

- une cuve en acier revêtu entièrement de briques réfractaires et calorifugées ;
- quatre anodes en graphite dont une seule est représentée sur le schéma ;
- une cathode annulaire entourant les anodes ;
- quatre diaphragmes en toile métallique situés entre les électrodes pour empêcher la recombinaison entre le lithium et le dichlore ;
- un collecteur, sorte de cloche portant les diaphragmes, placé au dessus des anodes, qui recueille séparément le lithium et le dichlore.

Le chlorure de lithium est alimenté en continu dans la cellule ; le débit est réglé de sorte que le niveau reste constant [...]

Dans les cellules les plus récentes, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de 6 à 7 $\text{kA} \cdot \text{m}^{-2}$, la tension est de l'ordre de 6 à 7,5 V [...] Une cellule d'électrolyse produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de 30 à 35 $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$ de lithium.

Schéma simplifié de l'électrolyseur :



En complément d'information, une électrolyse ignée signifie que le chlorure de lithium est électrolysé sous forme de sel fondu, la température d'électrolyse étant comprise entre 400 et 460 °C. Le lithium métal est également obtenu à l'état liquide. Le milieu dans l'électrolyseur est parfaitement anhydre. On considérera le chlorure de lithium comme étant totalement

dissocié (Li^+, Cl^-) à la température d'électrolyse. La densité de courant indiquée est donnée pour l'électrode où apparaît le lithium. La consommation électrique indiquée prend en compte le fonctionnement de l'électrolyse et le chauffage de la cellule.

1. Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse.
2. Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes a et b.
3. Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène explique l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le document 1 ?
4. Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues, indiquées dans le document 1, sont bien cohérentes entre elles.
5. Déterminer la valeur de la surface totale des électrodes où apparaît le lithium. On supposera un rendement d'électrolyse de 100 %, c'est-à-dire que tous les électrons échangés servent à la réaction.
6. Montrer que les données du document 1 permettent de retrouver par calcul une valeur légèrement sous-estimée de la consommation électrique. Comment interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le document 1 ?

Données :

Potentiels standard à 298 K :

- $\text{Li}^+/\text{Li(s)} : -3,0 \text{ V}$;
- $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) : 0,0 \text{ V}$;
- $\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^- : 1,4 \text{ V}$.

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : 7 (Li) ; 35,5 (Cl).

Constante de FARADAY : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$.