

TD E_3 : Générateurs et récepteurs électrochimiques

Exercice 1 : Pile au lithium (**)

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Cette pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO_2 et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ($LiPF_6$) dissous dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ . Le compartiment cathodique contient en outre des ions H^+ .

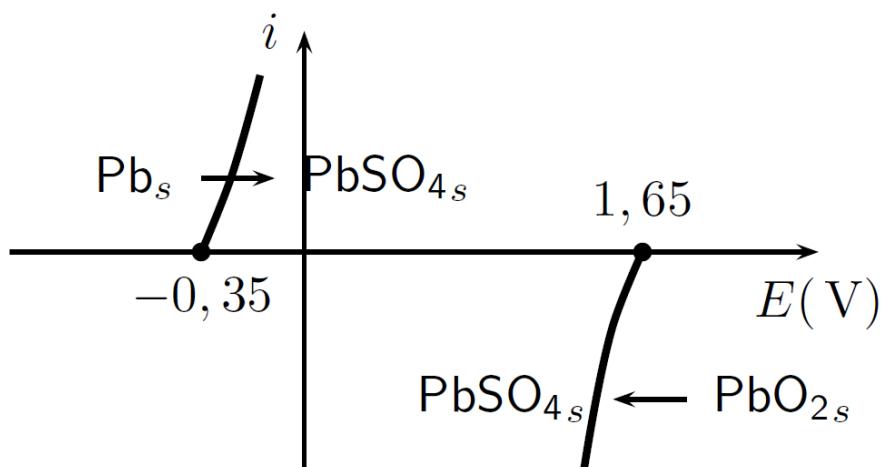
- Écrire les réactions intervenant à chaque électrode. En déduire la réaction globale de la pile.
- Exprimer la tension à vide de cette pile en faisant intervenir les données et les activités des ions H^+ et Li^+ .
- Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
- Déterminer la capacité de cette pile Q (exprimée en C, puis en A.h), sachant que l'électrode en lithium a une masse de 2,0 g. On supposera que le réactif limitant est ici le lithium.
- Exprimer la capacité massique C_m , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Comparer qualitativement la capacité massique de cette pile à celle d'autres piles usuelles.
- Calculer l'autonomie (en année) de cette pile, sachant qu'elle débite une intensité de 0,1 mA.

Données : Masse molaire : $M_{Li} = 6,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Potentiels standards d'oxydoréduction à 25°C : $E^\circ(Li^+/Li(s)) = -3,0 \text{ V}$; $E^\circ(MnO_2(s)/MnO(OH)(s)) = 1,0 \text{ V}$

Exercice 2 : Pile au plomb (*)

Une pile au plomb est constituée d'une anode en plomb et d'une cathode en plomb recouverte d'oxyde de plomb $PbO_{2(s)}$ plongeant dans un électrolyte constitué d'acide sulfurique concentré (on considérera le pH ≈ 0 ici). Le dioxyde de plomb est peu soluble et les couples mis en jeu sont les couples $PbSO_{4(s)}/Pb_{(s)}$ et $PbO_{2(s)}/PbSO_{4(s)}$ de potentiels standards respectifs $E^\circ_1 = -0,35 \text{ V}$ et $E^\circ_2 = 1,73 \text{ V}$. On donne dans la figure ci-dessous les courbes intensité potentiel des couples mis en jeu lors de la décharge de la pile.



- Pour chaque couple, déterminer s'il est rapide ou lent et déterminer le surpotentiel pour ce système le cas échéant.
- Déterminer la tension maximale fournie par cette pile (tension lorsque $i = 0$).
- En fonctionnement à une intensité de 100 A, la résistance de la batterie est de $0,10 \text{ m}\Omega$ et les surpotentiels anodiques et cathodiques de fonctionnement sont $\eta_a = +0,12 \text{ V}$ et $\eta_c = -0,15 \text{ V}$. Déterminer la tension de fonctionnement.
- Estimer la puissance fournie par la pile au plomb et la puissance perdue par effet Joule.

Exercice 3 : Préparation du manganèse (**)

La préparation du manganèse se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) $MnSO_4$ acidifiée par du sulfate d'ammonium SO_4NH_4 . Le pH est voisin de 5.

1. Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se dérouler aux électrodes ?
2. Quelles sont, du seul point de vue thermodynamique, les réactions les plus faciles ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
3. Interpréter, grâce aux surpotentiels, la possibilité d'obtenir du manganèse à la cathode. Déterminer la valeur théorique de $(E_a - E_c)_{i=0}$ pour cette réaction.
4. Pour une densité de courant de 500 A.m^{-2} , les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de $0,90 \text{ V}$ et de $-0,20 \text{ V}$, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $1,25 \text{ V}$. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
5. L'électrolyse a lieu avec une intensité de $35,0 \text{ kA}$. L'usine fonctionne 24 h sur 24 . Quelle est la masse maximale de métal que l'on peut obtenir chaque jour ?
6. En réalité, la masse de métal obtenue n'est que de 520 kg . Interpréter cette observation et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.
7. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est à dire l'énergie nécessaire pour obtenir 1 kg de manganèse.

Données : $M(Mn) = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $E^\circ(Mn^{2+}/Mn) = -1,17 \text{ V}$; $E^\circ(H_2O/H_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(O_2/H_2O) = +1,23 \text{ V}$

Exercice 4 : Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (***)

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à la concentration $C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$, à $\text{pH} = 4$, entre deux électrodes de platine.

1. Faire un schéma du montage employé.
2. Déterminer les potentiels redox des couples $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$, $Cl_{2(g)}/Cl^-$, $Na^+/Na_{(s)}$ et $H^+/H_{2(g)}$ à $\text{pH} = 4$, en prenant les pressions partielles des gaz égales à $p_i = \frac{p^\circ}{10}$.
3. Quelles sont les réactions anodique et cathodique prévues lors de l'électrolyse de cette solution, sachant que les surpotentiels seuils anodiques et cathodiques sont très faibles sur platine ? Illustrer le raisonnement sur un ensemble de courbes intensité-potentiel.
4. L'anode est désormais en titane, et la cathode en platine.
- 4.a. Tracer les courbes intensité-potentiel utiles à la discussion, à partir des données fournies.
- 4.b. Quelles sont désormais les réactions prépondérantes aux électrodes ?
- 4.c. Évaluer l'ordre de grandeur de la tension d'électrolyse maximale pour conserver un rendement faradique de 100% à l'anode.
- 4.d. Déterminer la quantité de matière de produit formé à l'anode dans de telles conditions d'électrolyse, sous un courant de 100 A et pendant 30 minutes .
5. La cathode en platine est désormais remplacée par une cathode en mercure (« procédé à cathode en mercure »), et l'anode est en titane. Le mercure forme avec le sodium un alliage liquide noté $Na(Hg)$ et appelé amalgame de sodium. Tracer les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel pertinentes, et conclure.

Données : $E^\circ(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$ $E^\circ(H^+/H_{2(g)}) = 0 \text{ V}$ $E^\circ(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 1,40 \text{ V}$
 $E^\circ(Na^+/Na_{(s)}) = -2,71 \text{ V}$ $E^\circ(Na^+/Na(Hg)) = -1,70 \text{ V}$
Surpotentiels anodiques seuil sur Ti : $\eta_{a,0}(O_{2(g)}/H_2O_{(l)}) = 1,40 \text{ V}$ $\eta_{a,0}(Cl_{2(g)}/Cl^-) = 0,10 \text{ V}$
Surpotentiels cathodiques sur Hg : $\eta_{c,0}(H^+/H_{2(g)}) = -1,60 \text{ V}$ $\eta_{c,0}(Na^+/Na(Hg)) = -0,05 \text{ V}$