

## 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  $\text{MnO}_2$  et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) dissous dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions  $\text{Li}^+$ . Le compartiment cathodique contient en outre des ions  $\text{H}^+$ .

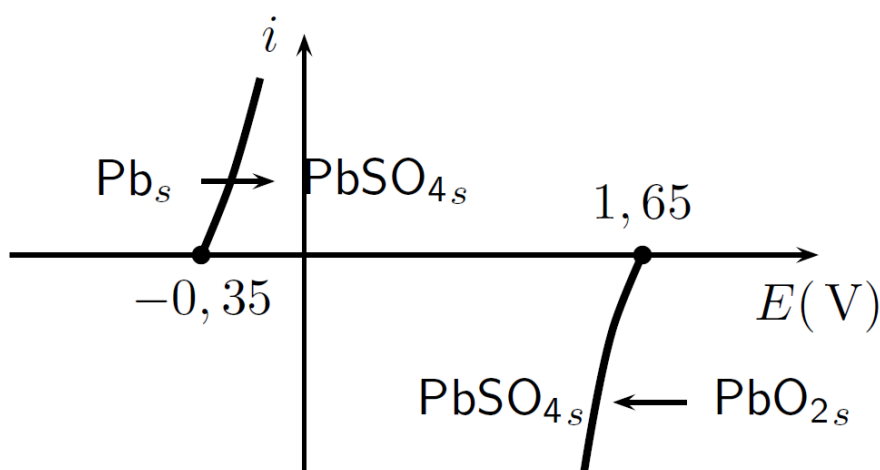
1. Écrire les réactions intervenant à chaque électrode. En déduire la réaction globale de la pile.
2. Exprimer la tension à vide de cette pile en faisant intervenir les données et les activités des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{Li}^+$ .
3. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
4. Déterminer 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.
5. 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.
6. Calculer l'autonomie (en année) de cette pile, sachant qu'elle débite une intensité de 0,1 mA.

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

Potentiels standards d'oxydoréduction à  $25^\circ\text{C}$  :  $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}(s)) = -3,0 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{MnO}_2(s)/\text{MnO}(\text{OH})(s)) = 1,0 \text{ V}$

### 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  $\text{PbO}_{2(s)}$  plongeant dans un électrolyte constitué d'acide sulfurique concentré (on considérera le  $\text{pH} \approx 0$  ici). Le dioxyde de plomb est peu soluble et les couples mis en jeu sont les couples  $\text{PbSO}_{4(s)}/\text{Pb}(s)$  et  $\text{PbO}_{2(s)}/\text{PbSO}_{4(s)}$  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.



1. Pour chaque couple, déterminer s'il est rapide ou lent et déterminer le surpotentiel pour ce système le cas échéant.
2. Déterminer la tension maximale fournie par cette pile (tension lorsque  $i = 0$ ).
3. En fonctionnement à une intensité de 100 A, la résistance de la batterie est de 0,10 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.
4. 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)  $\text{MnSO}_4$  acidifiée par du sulfate d'ammonium  $\text{SO}_4\text{NH}_4$ . 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  $500 \text{ A.m}^{-2}$ , les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 V et de -0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
5. L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35,0 kA. L'usine fonctionne 24h 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 :  $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$

### 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 pH = 4, entre deux électrodes de platine.

1. Faire un schéma du montage employé.
2. Déterminer les potentiels redox des couples  $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ ,  $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$  à 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  $\text{Na(Hg)}$  et appelé amalgame de sodium. Tracer les branches cathodiques des courbes intensité-potentiel pertinentes, et conclure.

Données :

$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$	$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$
$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}) = -2,71 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,70 \text{ V}$	
Surpotentiels anodiques seuil sur Ti : $\eta_{a,0}(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,40 \text{ V}$ $\eta_{a,0}(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 0,10 \text{ V}$		
Surpotentiels cathodiques sur Hg : $\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = -1,60 \text{ V}$ $\eta_{c,0}(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -0,05 \text{ V}$		