

Correction 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^+ .

1. Écrire les réactions intervenant à chaque électrode. En déduire la réaction globale de la pile.

A l'anode (borne -), on observe l'oxydation du lithium : $Li_{(s)} = Li^+_{(aq)} + e^-$

A la cathode (borne +), on observe la réduction du dioxyde de manganèse : $MnO_{2(s)} + H^+_{(aq)} + e^- = MnO(OH)_{(s)}$

Réaction globale : $MnO_{2(s)} + H^+_{(aq)} + Li_{(s)} = MnO(OH)_{(s)} + Li^+_{(aq)}$

2. Exprimer la tension à vide de cette pile en faisant intervenir les données et les activités des ions H^+ et Li^+ .

$$e = E_{cathode} - E_{anode}$$

$$e = E^\circ(MnO_2/MnO(OH)) + \frac{0,06}{1} \log(a_{H^+}) - \left(E^\circ(Li^+/Li) + \frac{0,06}{1} \log(a_{Li^+}) \right)$$

$$e = E^\circ(MnO_2/MnO(OH)) - E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log\left(\frac{a_{H^+}}{a_{Li^+}}\right)$$

$$e = E^\circ(MnO_2/MnO(OH)) - E^\circ(Li^+/Li) + 0,06 \log\left(\frac{[H^+]}{[Li^+]}\right)$$

3. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?

On a le souci du domaine d'inertie électrochimique du solvant. On voit que le E° du couple Li^+/Li est en dehors du domaine d'inertie électrochimique de l'eau. Il est donc nécessaire d'utiliser un autre solvant.

Aussi, le lithium réagit spontanément et violemment avec l'eau, ce qui n'est pas sans risque.

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.

$$Q = z F \xi_{max} = (+1) F n_{Li} = F \frac{m_{Li}}{M_{Li}}$$

$$Q = 28,0 \times 10^3 C = 28,0 \times 10^3 A \cdot s = 7,8 A \cdot h$$

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.

$$C_m = \frac{Q}{m_{Li}} = \frac{7,8}{2,0 \times 10^{-3}} = 3900 A \cdot h \cdot kg^{-1}$$

Cette valeur de capacité massique est grande pour une pile. Cela est dû à la masse molaire du lithium qui est très faible (comparé par exemple à l'accumulateur au plomb).

6. Calculer l'autonomie (en année) de cette pile, sachant qu'elle débite une intensité de 0,1 mA.

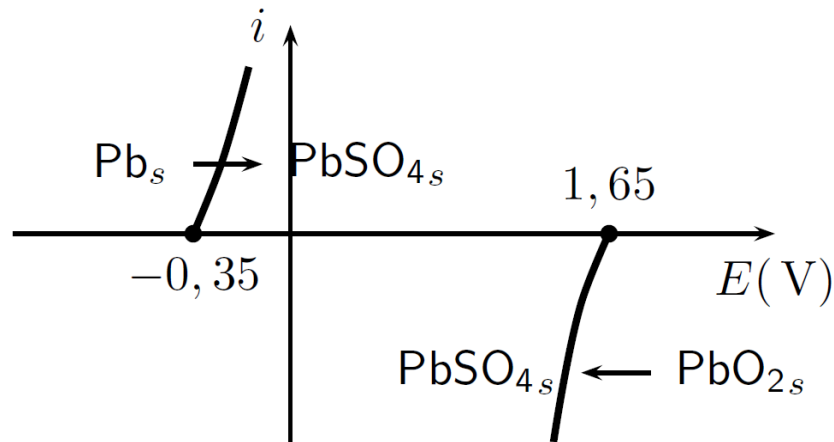
$$Q = i \times \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{i} = \frac{7,8}{1 \times 10^{-4}} = 7,8 \times 10^4 h = 8,9 ans$$

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

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

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 $pH \approx 0$ 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 $E^\circ_1 = -0,35$ V et $E^\circ_2 = 1,73$ V. On donne dans la figure ci-dessous les courbes intensité potentiel des couples mis en jeu lors de la décharge de la pile.

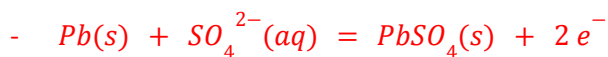
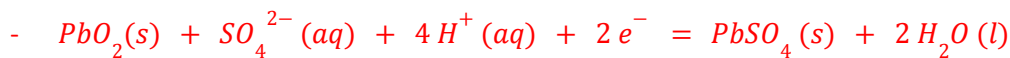


1. Pour chaque couple, déterminer s'il est rapide ou lent et déterminer le surpotentiel pour ce système le cas échéant.

Supplément :

Les potentiels de Nernst des couples $Pb(s)/PbSO_4(s)$ et $PbSO_4(s) / PbO_2(s)$ sont très proches de leur potentiel standard.

Les demi-équations électroniques associées aux couples $PbO_2/PbSO_4$ et $PbSO_4/Pb$ sont :



L'activité des solides est égale à 1. L'activité de H^+ est aussi égale à 1 ($pH=0$). La concentration en SO_4^{2-} est égale à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ puisque H_2SO_4 a été introduit de telle manière à ce que $[H^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

À 298 K, pour les deux couples on aura donc une expression de la forme $E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1 \cdot 0,5}{1}\right)$

et $0,03 \log(0,5) = 9 \cdot 10^{-3}$

On peut donc considérer $E=E^\circ$ pour chacun de ces deux couples.

Le système $Pb(s)/PbSO_4(s)$ est rapide sur plomb puisque l'intensité augmente « fortement » dès que le potentiel s'écarte du potentiel de Nernst.

Le système $PbSO_4(s) / PbO_2(s)$ est lent sur plomb puisque l'intensité n'augmente qu'à partir de 1,65 V alors que le potentiel de Nernst du couple est le 1,73 V. On peut estimer que le surpotentiel seuil pour observer la réduction du dioxyde de plomb vaut :

$$\eta_{c,0} = 1,65 - 1,73 = -0,08 \text{ V}$$

2. Déterminer la tension maximale fournie par cette pile (tension lorsque $i = 0$).

Au maximum la pile peut fournir une tension :

$$U_{max} = e - |\eta_{c,0}| - |\eta_{a,0}| = (1,73 - (-0,35)) - 0,08 - 0 = 2,0 \text{ V}$$

3. En fonctionnement à une intensité de 100 A, la résistance de la batterie est de 0,10 mΩ et les surpotentiels anodiques et cathodiques de fonctionnement sont $\eta_a = +0,12$ V et $\eta_c = -0,15$ V. Déterminer la tension de fonctionnement.

La tension pour ce point de fonctionnement vaut :

$$U(i) = e - |\eta_c(i)| - |\eta_a(i)| - R_{int} i = 2,08 - 0,12 - 0,15 - 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,80 \text{ V}$$

4. Estimer la puissance fournie par la pile au plomb et la puissance perdue par effet Joule.

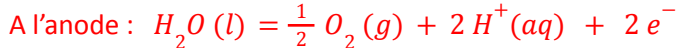
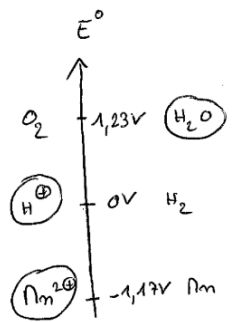
$$P_{\text{fonctionnement}} = U(i) \times i = 1,8 \cdot 100 = 180 \text{ W}$$

$$P_{\text{effet Joule}} = R_{int} \times i^2 = 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot (100)^2 = 1 \text{ W}$$

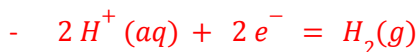
Exercice 3 : Préparation du manganèse (**)

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 ?

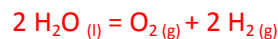


A la cathode :



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 ?

D'après l'axe en potentiel standard dessiné à la question précédente, on observe que la réaction la plus favorable d'un point de vue thermodynamique correspond à l'électrolyse de l'eau :



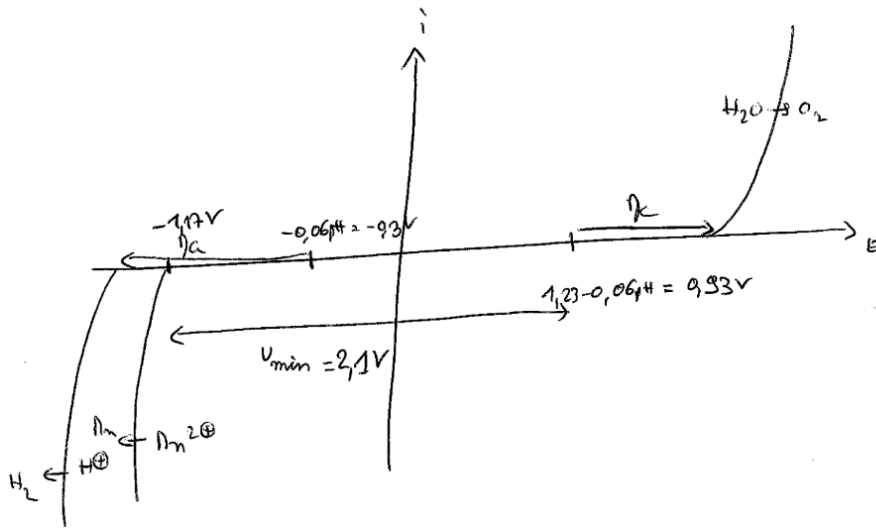
Pour l'observer il faut imposer au minimum :

$$U_{\text{min,thermo}} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} - (0 - 0,06 \text{ pH}) = 1,23 \text{ V}$$

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.

Le couple $\text{Mn}^{2+} / \text{Mn} (s)$ est très probablement un couple rapide.

Le couple $\text{H}^+ / \text{H}_2 (g)$ est en revanche un couple lent sur un grand nombre de conducteurs métalliques. Si le surpotentiel cathodique est suffisant, il est possible de réaliser la réduction des ions manganèse (II) :



erreur : surtension cathodique et pas anodique

La réaction : $Mn^{2+}(aq) + H_2O(l) = Mn(s) + \frac{1}{2} O_2(g) + 2 H^+(aq)$ est donc plus favorable cinétiquement que la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

4. Pour une densité de courant de $500 A \cdot m^{-2}$, 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.

$$U(i) = e(i=0) + |\eta_c(i)| + |\eta_a(i)| + R_{int} i = (E_{eq, O_2/H_2O} - E_{eq, Mn^{2+}/Mn}) + 0.9 + 0.2 + 1.25 = + 3.58 V$$

On a pas la concentration en Mn^{2+} dans la solution donc on considère pour le reste du calcul que $E_{eq, Mn^{2+}/Mn} \approx E^\circ$. On prend en compte également le $pH=5$.

$$\text{Donc } U(i) = 1,23 - 0,06 * 5 - (-1,17) + 0,9 + 0,2 + 1,25 = 4,45 V$$

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 ?

Loi de Faraday :

$$m_{Mn} = \frac{i t M_{Mn}}{zF} = \frac{35,0 \times 10^3 \times 24 \times 60 \times 60 \times 54,9}{2 \times 96500} = 860 kg$$

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.

Il doit y avoir des réactions parasites : toute l'intensité qui circule n'est pas utile pour la production de manganèse.

$$\rho = \frac{m_{Mn, obtenu}}{m_{Mn, théorique}} = \frac{520}{860} = 60,5 \%$$

7. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour obtenir $1 kg$ de manganèse.

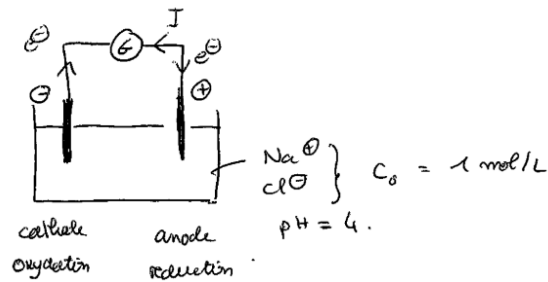
$$E = U(i) \times i \times \Delta t = U(i) \times Q = U(i) \times zF \frac{m(Mn)}{M(Mn)} = 15,6 \times 10^6 J = 15,6 MJ$$

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

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 $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$, $\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}$ et $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ à $\text{pH} = 4$, en prenant les pressions partielles des gaz égales à $p_i = \frac{p^\circ}{10}$.

- $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



$$E_1 = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0.06}{4} \log\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \frac{[\text{H}^+]^4}{c^\circ^4}\right)$$

$$E_1 = 1.23 + \frac{0.06}{4} \log\left(\frac{P^\circ}{P^\circ * 10} \frac{(10^{-4})^4}{1^4}\right)$$

$$E_1 = 0,975 \text{ V}$$

- $\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-$

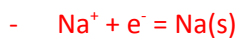


$$E_2 = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\circ} \frac{c^\circ^2}{[\text{Cl}^-]^2}\right)$$

$$E_2 = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{P^\circ}{P^\circ * 10} \frac{c^\circ^2}{1^2}\right)$$

$$E_2 = 1.40 + \frac{0.06}{2} (-1) = 1,37 \text{ V}$$

- Na^+/Na



$$E_3 = E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) + \frac{0.06}{1} \log\left(\frac{[\text{Na}^+]}{c^\circ}\right) = -2,71 \text{ V}$$

- H^+/H_2



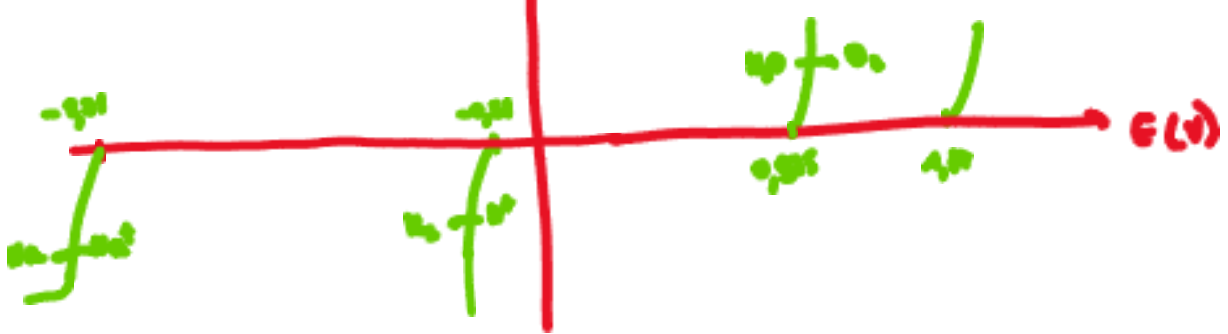
$$E_4 = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ^2} \frac{P^\circ}{P_{\text{H}_2}}\right) = -0,24 \text{ V}$$

$$E_4 = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{c^\circ^2}\right) + \frac{0.06}{2} \log\left(\frac{P^\circ}{P_{\text{H}_2}}\right)$$

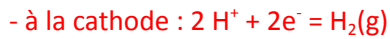
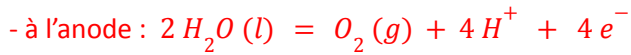
$$E_4 = 0 - 0,06 \text{ pH} + 0,03 \log(10) = -0,21 \text{ V}$$

3. Quelles sont les réactions anodiques et cathodiques 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.

1

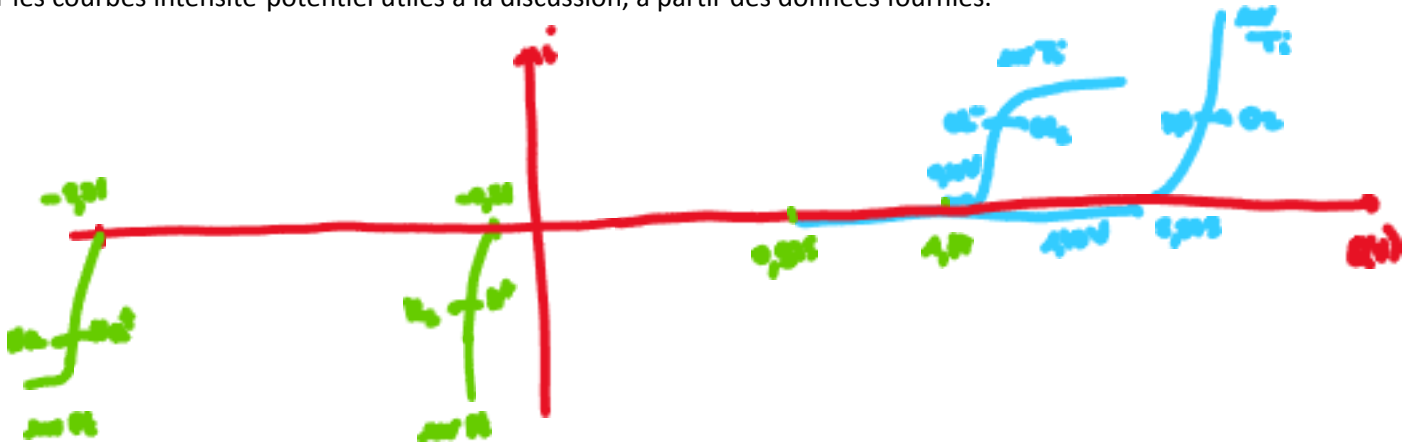


Réactions prévues :



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 ?

Réactions prévues :



4.c. Évaluer l'ordre de grandeur de la tension d'électrolyse maximale pour conserver un rendement faradique de 100 % à l'anode.

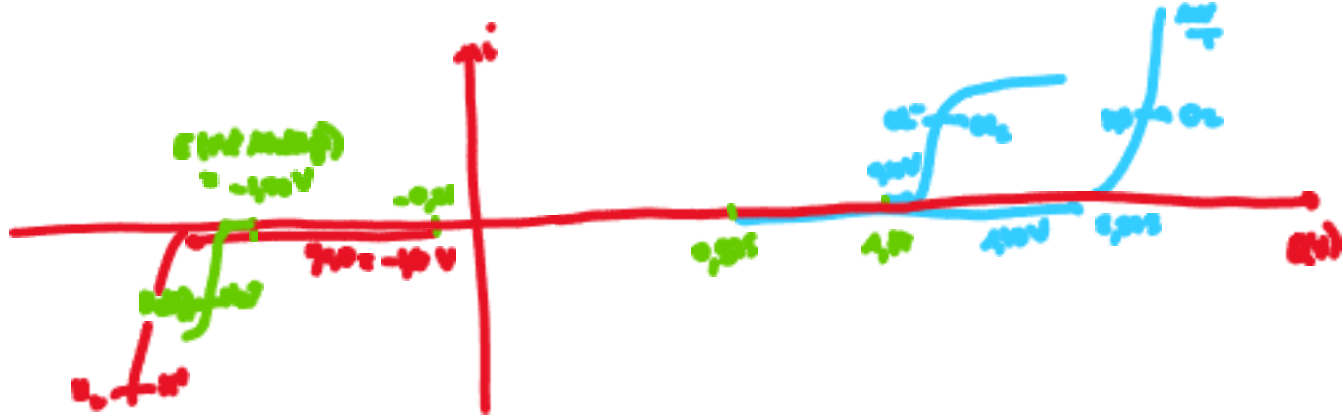
Pour que le rendement faradique soit proche de 100%, il faut que l'on n'observe pas l'électrolyse de l'eau. Ainsi, il faut que $U < 2,375 + 0,21$ soit $U < 2,585 V$.

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.

Loi de Faraday :

$$n_{Cl_2} = \frac{it}{zF} = \frac{100 \times 30 \times 60}{2 \times 96500} = 0,93 \text{ mol}$$

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.



A la cathode, on peut désormais observer la réduction du sodium :



Données :

$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}_{(\text{s})}) = -2,71 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = -1,70 \text{ V}$$

Surpotentiels anodiques seuil sur Ti :

$$\eta_{a,0}(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,40 \text{ V} \quad \eta_{a,0}(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-) = 0,10 \text{ V}$$

Surpotentiels cathodiques sur Hg :

$$\eta_{c,0}(\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}) = -1,60 \text{ V} \quad \eta_{c,0}(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = -0,05 \text{ V}$$