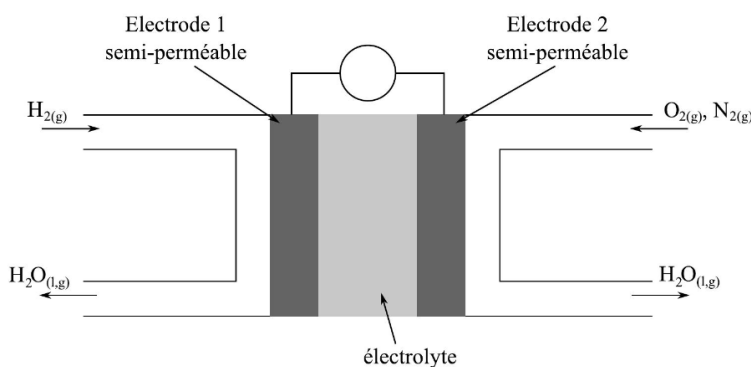


Travaux dirigés 18

Piles et électrolyses

Exercice 1 : Pile à combustible à oxyde solide

Le principe de la pile à combustible consiste à utiliser du dihydrogène pour stocker et transporter de l'énergie. Une pile à combustible est un assemblage de cellules élémentaires, en nombre suffisant pour assurer la production électrochimique d'électricité dans les conditions de tension et d'intensité voulues. De façon générale, le fonctionnement électrochimique d'une cellule élémentaire de pile à combustible peut être représenté selon le schéma figure 1.



Chaque cellule élémentaire est constituée de deux compartiments disjoints alimentés chacun en gaz dihydrogène et dioxygène. Les électrodes sont séparées par un électrolyte solide qui laisse passer les anions oxygène. Les couples d'oxydoréduction mis en jeu dans la réaction sont : $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O(l)$.

1. A partir des informations du schéma, attribuer et justifier le choix de la cathode et de l'anode aux électrodes 1 et 2, ainsi que le sens de circulation des électrons.
2. Ecrire les demi-équations électroniques pour chaque couple mis en jeu, quand la pile débite.
3. Le réactif qui est oxydé est appelé le combustible de la pile. Parmi les espèces chimiques présentes dans les couples, laquelle constitue le combustible ?
4. En déduire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu dans la cellule de réaction.

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 1,5 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

5. Calculer la quantité de matière de dihydrogène correspondant à cette masse, puis le volume occupé par cette quantité de gaz à 20°C sous pression atmosphérique.
6. Quel est l'avantage pour l'environnement de l'utilisation d'une pile à combustible au dihydrogène par rapport à un carburant classique ? Quel en est l'inconvénient majeur ?

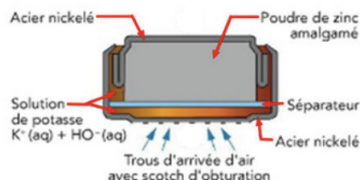
Exercice 2 : Pile argent-zinc

Considérons une pile argent/zinc dont les demi-piles sont décrites ci-dessous :

- i- demi-pile 1 : électrode Ag , électrolyte de volume $V = 100\text{ mL}$ contenant des ions Ag^+ à la concentration $c = 0,18\text{ mol.L}^{-1}$;
- ii- demi-pile 2 : électrode Zn , électrolyte de volume $V' = 250\text{ mL}$ contenant des ions Zn^{2+} à la concentration $c' = 0,30\text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76\text{ V}$ et $E^\circ(Ag^+/Ag) = +0,80\text{ V}$.

1. Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
2. Ecrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
3. Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
4. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 3 : Pile bouton Zn/Air

Une pile bouton Zn/air est constituée d'une part d'une suspension de zinc solide dans de la potasse gélifiée (KOH) et d'autre part une électrode en carbone poreux avec des trous d'accès pour le dioxygène de l'air. Elles sont très utilisées dans les appareils auditifs.

Dans cette étude, on supposera que les potentiels mis en jeu sont les potentiels à courant nul.

1. Ecrire les demi-équations aux électrodes et préciser leur polarité.
2. En déduire la réaction de fonctionnement de cette pile et calculer sa constante thermodynamique.
3. Quel est le réactif limitant qui conduit à l'épuisement de la pile ?
4. Un fabricant donne les caractéristiques suivantes :
 - i- Capacité 600 mA.h
 - ii- Intensité de fonctionnement nominale : $0,800\text{ mA}$
 - iii- Tension de fonctionnement nominale : $1,3\text{ V}$.
5. Calculer l'énergie fournie par cette pile pendant sa durée de vie. Déterminer la masse de zinc que contient la pile neuve. Déterminer la durée de vie de la pile en heure.

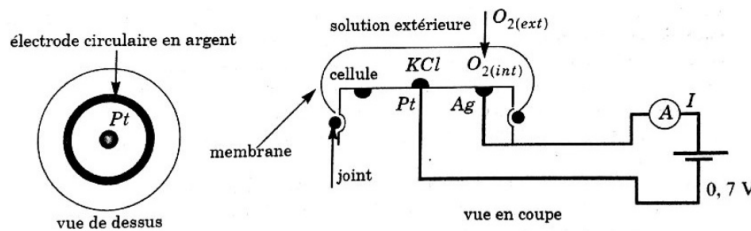
Données : à $T = 298\text{ K}$ et à $pH = 14$: $E_1^\circ(ZnO_{(s)}/Zn_{(s)}) = -1,26\text{ V}$ et $E_2^\circ(O_{2(g)}/HO_{(aq)}^-) = 0,39\text{ V}$. $M(Zn) = 65,4\text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 4 : Electrode de Clark

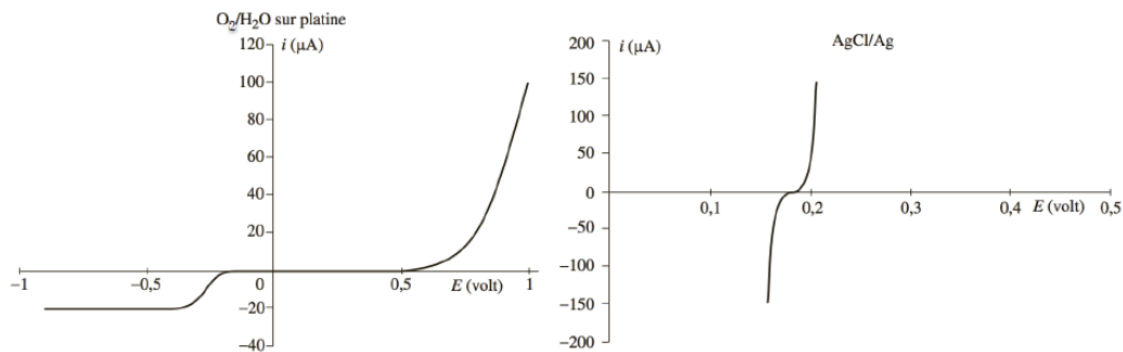
Cette sonde est très utilisée en biologie pour la mesure des teneurs en dioxygène. Sa miniaturisation permet même son utilisation in-vivo.

La concentration en dioxygène dissous est déterminée par électrolyse de la solution contenue dans la cellule qui est une solution non saturée de chlorure de potassium KCl à $175 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. À la cathode de platine, se produit la réduction du dioxygène et à l'anode d'argent l'oxydation de l'argent. Une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE), imperméable au solvant et aux ions mais perméable au dioxygène, sépare l'intérieur de la cellule de la solution extérieure étudiée et permet l'apport de dioxygène à la cathode. On applique une tension de 700 mV entre les électrodes pour réaliser l'électrolyse. La température de travail est de 298 K .

La mesure de l'intensité I du courant d'électrolyse permet de déterminer la teneur en dioxygène dans la solution extérieure.



Les courbes intensité-potential sont données ci-dessous :



1. Calculer la concentration en ions chlorure dans la cellule. En déduire la concentration en ions Ag^+ permettant d'obtenir le précipité de chlorure d'argent $AgCl$.
2. Calculer le potentiel standard du couple $AgCl/Ag$. En déduire le potentiel d'équilibre de l'électrode d'argent. Cette valeur est-elle conforme à la courbe i - E du couple $AgCl/Ag$?
3. Que peut-on dire, du point de vue cinétique de chacun des systèmes intervenant dans cette électrolyse ?
4. Écrire les équations des réactions anodique et cathodique. En déduire la courbe i - E de l'électrode de Clark.
5. Justifier la valeur choisie pour la tension d'électrolyse. Quelle est alors la valeur de l'intensité mesurée ?
6. Le courant de réduction tend vers une limite. Quelle est l'origine de ce phénomène ? Pourquoi ne l'observe-t-on pas sur l'autre branche de la courbe ?
7. L'intensité limite du courant de réduction a pour expression :

$$I_{max} = \frac{4FS D_{mO_2} K_m [O_2]}{\delta_m}$$

S est la surface de la cathode, D_{mO_2} et K_m sont respectivement le coefficient de diffusion de O_2 à travers la membrane et le rapport $[O_2]_{surface}/[O_2]_{electrode}$, δ_m l'épaisseur de la membrane et $[O_2]$ la concentration en dioxygène de la solution.

En déduire comment la mesure de I_{max} permet de connaître la teneur en O_2 dans la solution extérieure.

7. U est la différence de potentiel appliquée aux bornes de la sonde. Tracer l'allure de $I(U)$ pour U compris entre 0 et $0,7 \text{ V}$. Pourquoi ne faut-il pas appliquer une tension trop faible pour pouvoir déterminer la teneur en O_2 ? Pourquoi la différence de potentiel appliquée doit-elle restée notablement inférieure à 1 V ?

Données : $E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 \text{ V}$, $K_s(AgCl/Ag) = 2,3 \cdot 10^{-11}$; $M(KCl) = 74,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Année 2023-2024

Exercice 5 : Raffinage du cuivre métallique

Le cuivre obtenu à partir des minerais contient des impuretés métalliques : fer, zinc et argent. Il faut alors le raffiner, c'est-à-dire éliminer ces impuretés.

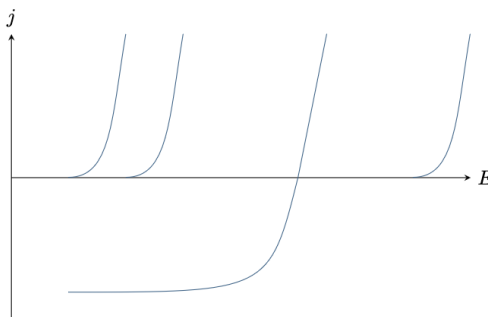
On place un échantillon de cuivre impur dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre acidifiée. Cet échantillon constitue une électrode 1 de potentiel E_1 . L'autre électrode 2 de potentiel E_2 est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = E_1 - E_2$ ($|U| < 0,4 \text{ V}$).

Il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. En imposant cette tension U , le cuivre et certain(s) autre(s) métal(aux) de l'électrode 1 sont oxydé(s) et passent en solution. D'autre(s) métal(aux) tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui seront séchées et valorisées.

Données : masse molaire $M_{Cu} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Couple	Potentiel standard à 298 K en V
Ag^+ / Ag	0,80
Cu^{2+} / Cu	0,34
Fe^{2+} / Fe	-0,44
Zn^{2+} / Zn	-0,76

1. Reproduire les courbes $i - E$ et proposer sur celle-ci des équations pour les demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent. Donner également l'ordre de grandeur des potentiels à courant nul.
2. La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépote sur l'électrode 2. L'électrode 1 est-elle une anode ou une cathode ? Préciser le signe de U .



3. A l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode 1. Expliquer pour chacun des trois métaux si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.
4. Exprimer la masse maximale de cuivre que l'on peut récupérer par heure de fonctionnement et par mètre carré de surface d'électrode

Exercice 6 : Electrolyse de l'alumine

L'aluminium peut être produit par électrolyse de l'alumine Al_2O_3 . Les deux électrodes sont en carbone, la tension d'électrolyse vaut $U = 4,2 \text{ V}$ et le courant est $I = 350000 \text{ A}$. Du CO_2 gazeux se forme à l'une des électrodes au cours de l'électrolyse. Le bain d'électrolyse est une solution non aqueuse dans laquelle se dissout l'alumine et qui ne joue aucun rôle dans les réactions.

Données : masses molaires $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g. mol}^{-1}$ et $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g. mol}^{-1}$.

1. Le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$. En déduire sa position dans le tableau périodique, puis justifier qu'il forme préférentiellement l'ion Al^{3+} .
2. Déterminer le nombre d'oxydation de Al dans l'alumine. Déduire des nombres d'oxydation les ions issus de l'alumine lorsqu'elle se dissout dans le bain d'électrolyse.
3. Faire un schéma de l'électrolyse. Quelles réactions ont lieu aux électrodes ? En déduire l'équation bilan.
4. Dessiner l'allure du diagramme intensité-potentiel et placer I et U . Augmenter U permet-il de produire davantage d'aluminium ? de le produire plus rapidement ?
5. Quelle est la masse d'aluminium produite pour une tonne d'alumine ? Combien de temps cela nécessite-t-il ?

Exercice 7 : Production de manganèse

Le manganèse est le 12^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, principalement sous forme d'oxydes. De plus en plus présent dans les piles et les batteries, le secteur en consommant les plus grandes quantités demeure néanmoins de loin la sidérurgie, où le manganèse est utilisé comme adjuvant dans la fabrication d'acier.

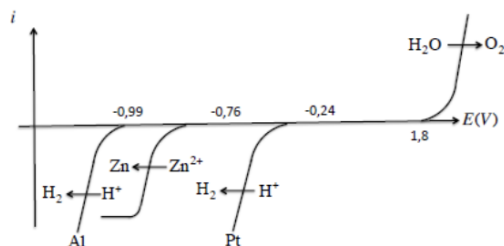
Le manganèse métallique s'obtient par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Pour simplifier, toutes les activités des espèces présentes dans le bain d'électrolyse seront supposées égales à 1, sauf celle de H_3O^+ .

- (.1) Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ?
2. Quelle tension minimale faut-il théoriquement appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
 3. Pour une densité de courant $J = 500 \text{ A. m}^{-2}$, les surpotentiels anodique et cathodique sont respectivement de 0,90 V et 0,20 V, tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 1,25 V. Déterminer la tension de fonctionnement de la cellule d'électrolyse.
 4. Considérons une usine où l'électrolyse a lieu en continu, avec une surface d'électrode de 70 m^2 . Quelle masse de métal devrait être obtenue quotidiennement ?
 5. En réalité, la masse obtenue n'est que de 530 kg. Proposer une explication et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.
 6. Déterminer l'énergie nécessaire pour produire 1 kg de manganèse.

Données : $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,08 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$; $M(\text{Mn}) = 54,9 \text{ g. mol}^{-1}$.

Exercice 8 : Electrolyse du zinc

On réalise l'électrolyse du Zinc à partir d'une solution de sulfate de Zinc ZnSO_4 à $\text{pH}=0$. On rappelle que les ions sulfates sont électro-inactifs. 1. On propose la courbe i - E ci-dessous :



Données : $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g. mol}^{-1}$.

Quelles électrodes à l'anode et à la cathode va-t-on choisir ? Quelle sera la réaction électrochimique à chacune de ces électrodes ?

2. En déduire l'équation bilan et justifier pourquoi on choisit d'appliquer une tension de $3,50 \text{ V}$ sachant que pour une intensité 80 kA , la chute ohmique est de l'ordre de $0,70 \text{ V}$ et que les surpotentiels (comptés à partir des potentiels de Nernst) sont à l'anode de $0,70 \text{ V}$ et à la cathode de $-0,10 \text{ V}$.

3. Calculer la masse de zinc formée au bout d'un temps Δt puis

faire l'application numérique si on effectue l'électrolyse pendant 24 h .

4. Le rendement faradique est de $0,90\%$. Déterminer la masse de zinc effectivement formée. Pourquoi ne peut-on pas atteindre le rendement de 100% ?

5. Déterminer alors l'énergie électrique consommée pour effectuer cette électrolyse en fonction du rendement faradique. En déduire l'énergie électrique massique consommée. Faire l'application numérique puis la convertir en kWh. kg^{-1} .