

## Conversion électrochimique d'énergie : piles et électrolyses



### Questions de cours

*Pour apprendre le cours : vérifiez que vous savez répondre à chaque question.*

#### Piles

1. Décrire le fonctionnement d'une pile.
2. Établir l'inégalité reliant la variation d'enthalpie libre et le travail électrique.
3. Définir la tension à vide d'une pile d'un point de vue thermodynamique. Quelle relation existe-t-il avec l'enthalpie libre de réaction ?
4. Déterminer la tension aux bornes d'une pile en fonction de l'intensité la parcourant. On s'appuiera sur un exemple de courbe intensité-potentiel.
5. Citer les paramètres influençant la résistance interne d'une pile.
6. Définir la capacité d'une pile.

#### Electrolyses

- 7 Décrire le principe d'une électrolyse.
- 8 Définir la tension minimale (dite tension seuil) à imposer pour réaliser une électrolyse., ainsi que la tension d'électrolyse pour une intensité donnée. On s'appuiera idéalement sur un exemple de courbe intensité-potentiel.
- 9 Définir le rendement faradique.



### Exercices de cours - Savoirs-Faire

Pour les 3 savoir-faire, on considère une pile argent/zinc dont les deux demi-piles sont décrites ci-dessous :

- ▷ demi-pile 1 : électrode Ag, électrolyte de volume  $V_1 = 100$  mL contenant  $\text{Ag}^+$  à la concentration  $c_1 = 0,18$  mol/L ;
- ▷ demi-pile 2 : électrode Zn, électrolyte de volume  $V_2 = 250$  mL contenant  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration  $c_2 = 0,30$  mol/L ;

*Données :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$  V et  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$  V et  $\mathcal{F} = 96500$  C/mol.*

### SF 1 - Calculer la fém aux bornes d'une pile

1. En raisonnant sur les potentiels de chaque demi-pile, proposer une anode et une cathode pour la pile considérée.
2. Calculer la fém de la pile.

### SF 2 - Décrire le fonctionnement d'une pile

1. Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
2. Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
3. Les systèmes formés par les couples du zinc et de l'argent sont rapides. Représenter les courbes intensité-potentiel permettant d'étudier le fonctionnement de la pile. Quelle est alors la tension à vide de la pile ?

### SF 3 - Déterminer la capacité d'une pile

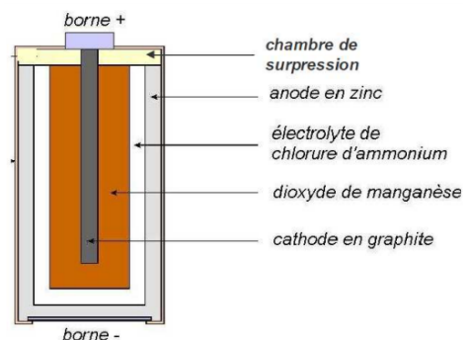
1. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée.
2. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?



## Exercices phares

### Exercice 1 - Pile Leclanché

Les piles « bâton » du commerce sont basées sur un transfert d'électrons entre deux membres d'un des couples du manganèse découvert par G. Leclanché en 1867. L'un des pôles de la pile est constitué de zinc au contact d'un gel de chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) de concentration 1 mol/L et de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), d'où son nom de pile sèche. L'autre pôle est constitué d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) et de carbone en poudre. L'ensemble est imprégné par la solution de chlorure d'ammonium. Le carbone ne donne pas de réaction chimique.



### Approche thermodynamique

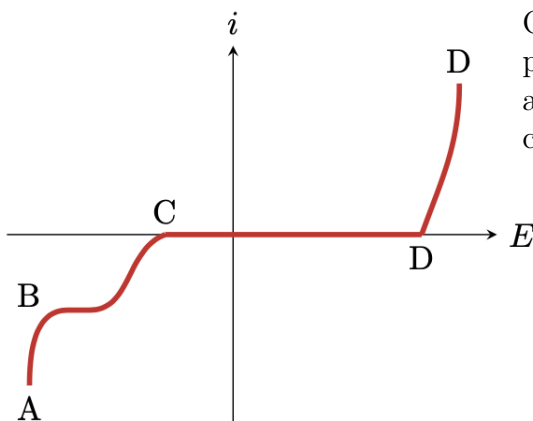
1. En considérant les potentiels d'oxydoréduction suivants :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{MnOOH}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ , détailler les réactions aux électrodes.
2. Quel est le bilan global de la réaction ?
3. Schématiser cette pile sous la forme de l'association de deux demi-piles séparées. Faire apparaître la polarité de chaque électrode dont on précisera le nom ainsi que le sens de circulation de tous les porteurs de charges. Quel est le rôle du carbone ?
4. Comment nomme-t-on la jonction qui existe entre les deux béchers ?
5. Calculer la force électromotrice pour un  $\text{pH} = 10$ .

6. Calculer la masse de zinc consommé en 10 min pour une densité de courant de  $40 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  sur une surface de  $10 \text{ cm}^2$  d'électrode. On donne :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$  et  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C/mol}$ .

### Approche cinétique

7. Tracer l'allure des courbes intensité – potentiel. On donne les valeurs des surtensions :  $\eta_{a0}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,20 \text{ V}$  et  $\eta_{c0}(\text{MnO}_2/\text{MnOOH}) = -0,10 \text{ V}$ , et on rappelle que  $\text{pH} = 10$ .
8. Déterminer la valeur de la tension à vide.
9. Quand la pile débite, comment évolue la tension aux bornes de la pile.

### Exercice 2 - Nickelage du fer par dépôt électrolytique



On souhaite recouvrir de nickel une pièce de fer. On la plonge ainsi qu'une électrode inerte dans une solution acide de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{pH} = 5$ ) de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

1. Identifier les branches AB, BC et DE du diagramme ci-dessus.
  2. Décrire ce qui se passe sur chaque électrode.
  3. Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?
10. En réalité, en plus de cette tension, il faut tenir compte d'une surtension anodique de  $0,6\text{V}$ , d'une surtension cathodique de  $-0,1 \text{ V}$  et d'une surtension supplémentaire  $U_r = 0,15 \text{ V}$ . À quoi correspond  $U_r$  ? Que devient la tension totale  $U$  à appliquer ?
11. Le courant d'électrolyse est de  $1,8 \text{ A}$ , et le rendement faradique de  $80 \%$ . Déterminer la masse de nickel déposée au bout d'une heure.

Données :

- ▷  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
- ▷  $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g/mol}$
- ▷ Faraday  $\mathcal{F} = 96500 \text{ C/mol}$ .



### Exercices en plus

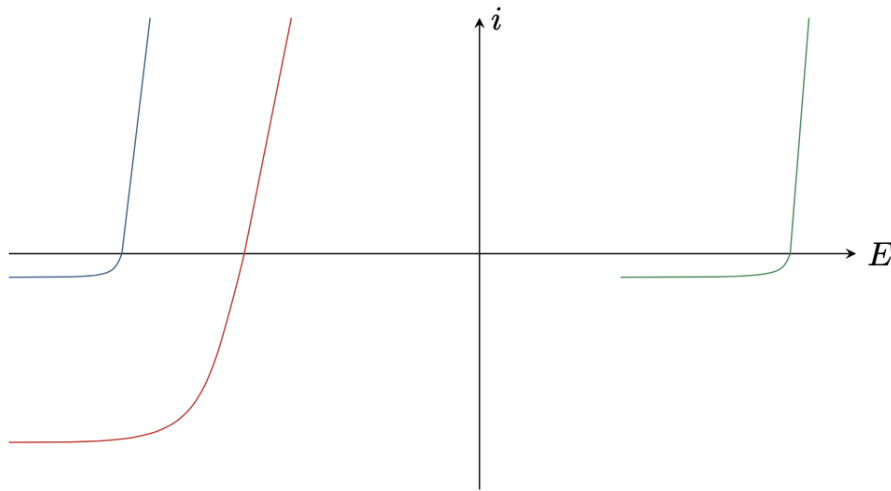
#### Exercice 3 - Purification du nickel par procédé à anode soluble

Les impuretés de cuivre et de cadmium contenues dans une barre de nickel peuvent être éliminées par électrolyse. L'anode est la barre de nickel à purifier, qui se dissout au cours de l'électrolyse. La cathode est une électrode de nickel déjà purifié, sur laquelle se dépose le nickel issu de l'anode, mais débarrassé des impuretés. Le tout est plongé dans une solution de sulfate de sodium.

Données :  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ .

1. Faire un schéma du montage indiquant le déplacement des électrons. Quel est le rôle du sulfate de sodium ?

2. Identifier les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode, puis la réaction d'électrolyse.
3. On donne ci-dessous les courbes intensités potentiel relatives aux trois couples considérés. Identifier chaque courbe. Justifier la présence de paliers de diffusion. Pourquoi sont-ils représentés à des courants différents ?
4. Comment choisir la tension aux bornes du générateur ? Que deviennent les impuretés de cadmium et de cuivre en fin d'électrolyse : sont-elles dissoutes dans l'électrolyte ou sous forme de boue solide ?
5. Indiquer qualitativement sur les courbes  $iE$  le courant  $I$  dans le montage et la tension  $U$  d'électrolyse.
6. Déterminer la masse de nickel purifiée pendant une durée  $\Delta t$  en fonction du courant  $I$ .



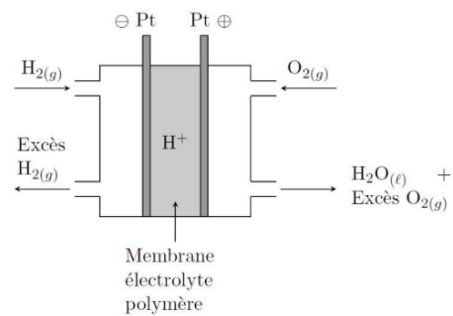
#### Exercice 4 - Pile à combustible

Une pile à hydrogène est constituée de deux électrodes de platine poreuses séparées par une membrane électrolyte polymère permettant le passage des protons ( $H^+$ ). L'une des électrodes est en contact avec un courant d'hydrogène gazeux  $H_2(g)$  à la pression  $P_0 = 1$  bar tandis que l'autre électrode est en contact avec un courant de dioxygène gazeux  $O_2(g)$  à la même pression  $P_0$ .

Données :

Constante de Faraday : 96500 C/mol.

À 25°C :



Espèces	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)			-285,3
$S_m^\circ$ (J/K/mol)	130,6	205,0	69,9

On se place dans l'approximation d'Ellingham.

1. Écrire l'équation-bilan de fonctionnement de la pile lorsque celle-ci débite du courant (comportement générateur) en prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour  $H_2O$ . Déterminer son enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T)$  en fonction de la température.

2. Déterminer la force électromotrice  $e$  de cette pile en fonction de  $T$ .
3. Le potentiel standard du couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  est  $E^\circ = 0 \text{ V}$ . En déduire la valeur numérique du potentiel standard du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  en fonction de  $T$ . Application numérique : le calculer à  $25^\circ\text{C}$ .
4. On considère une évolution monotherme et monobare de la pile et on suppose que  $T = T_{\text{ext}}$  et  $P = P_{\text{ext}}$  à chaque instant.
  - (a) Montrer que, pour un avancement  $\xi$  de la réaction, le travail électrique échangé vérifie l'inégalité :  $|W_{\text{él}}| \leq -\Delta_r G^\circ(T)\xi$ .  
Dans quelles conditions a-t-on l'égalité ? Par la suite, on note  $|W_{\text{él}}|_{\text{max}}$  le travail maximum échangé.

Lorsque la réaction de la question 1 est effectuée en mélangeant directement les réactifs (sans pile), on note  $Q_P$  le transfert thermique échangé pour ce même avancement. On appelle alors *efficacité théorique* de la pile le rapport :

$$\eta = \frac{|W_{\text{él}}|_{\text{max}}}{|Q_P|}$$

- (b) Déterminer  $\eta$  en fonction de  $\Delta_r G^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$ . Application numérique : calculer  $\eta$  à  $25^\circ\text{C}$ .

### Exercice 5 - Obtention du métal manganèse par électrolyse

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5.

Les activités des espèces intervenant seront prises égales à 1 sauf pour  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

1. Quelles sont les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu aux électrodes ?  
Quelles sont les réactions les plus avancées à l'équilibre thermodynamique ? Quelle tension minimale faut-il appliquer pour observer l'électrolyse correspondante ?
2. Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtention cathodique du manganèse. Déterminer la valeur théorique de  $(E_a - E_c)_{i=0}$  pour cette réaction.
3. Pour une densité volumique de courants  $J = 500 \text{ A.m}^{-2}$ , les surtensions anodiques et cathodiques sont respectivement de  $0,90 \text{ V}$  et  $-0,20 \text{ V}$ , 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.
4. L'électrolyse a lieu avec une intensité de  $35,0 \text{ kA}$ . L'usine fonctionne  $24 \text{ h}/24$ . Quelle est la masse maximale de métal que l'on obtient par jour ? En réalité, la masse obtenue n'est que de  $530 \text{ kg}$ . Interpréter ce résultat et déterminer le rendement faradique de l'électrolyse. Donner l'allure des courbes  $i(E)$  correspondantes.  
Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour fabriquer  $1 \text{ kg}$  de manganèse.

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

### Exercice 6 - Accumulateur nickel-cadmium

Le schéma de l'accumulateur est le suivant :



Mise à part la potasse KOH (liquide), toutes les autres espèces sont solides. Le nickel est un simple collecteur de courant.

1. Tracer l'allure des courbes courant potentiel de ce système à pH= 14.
2. Préciser les demi-réactions se produisant lors de la décharge de l'accumulateur.
3. Que vaut la tension de décharge de l'accumulateur? Celle-ci dépend-elle de la concentration de la solution de potasse?
4. Montrer sur les courbes courant potentiel le principe de la charge de l'accumulateur et en déduire la réaction chimique lors de la charge

Données :  $E^\circ(\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Cd}(\text{s})) = -0,81 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})) = -0,25 \text{ V}$  ;  
 $E^\circ(\text{NiOOH}(\text{s})/\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})) = 0,49 \text{ V}$



### Exercice pour aller plus loin ★★★

#### Exercice 9 - Hydrométallurgie du zinc

Cet exercice s'intéresse à l'hydrométallurgie du zinc, c'est-à-dire l'obtention de zinc métallique par des transformations en solution aqueuse.

Données : potentiel standard  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ; masse molaire du zinc  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$  ; constante de Faraday  $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ .

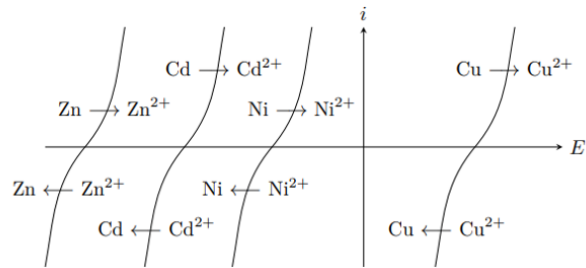
Document : Principales étapes de l'hydrométallurgie du zinc
<p><b>Lixiviation</b> : Le minerai contenant des sulfures et oxydes de zinc (ZnS et ZnO) est broyé puis solubilisé dans l'acide sulfurique, dans lequel les sulfures et oxydes se dissolvent. On obtient alors une solution contenant des ions <math>\text{Zn}^{2+}</math> accompagnés de diverses impuretés cationiques.</p> <p><b>Cémentation</b> : Pour éliminer les impuretés, on procède à un ajout de poudre de zinc solide dans la solution, qui est ensuite filtrée.</p> <p><b>Électrolyse</b> : Après cémentation, on obtient une solution de sulfate de zinc, qui est fortement acidifiée puis électrolysée. Les cathodes sont en aluminium et les anodes en plomb, inattaquables en milieu sulfurique. Le zinc est finalement récupéré par grattage mécanique des cathodes.</p>

Analysons l'étape de cémentation. Les principales impuretés à éliminer sont les ions cadmium  $\text{Cd}^{2+}$ , cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  et nickel  $\text{Ni}^{2+}$ .

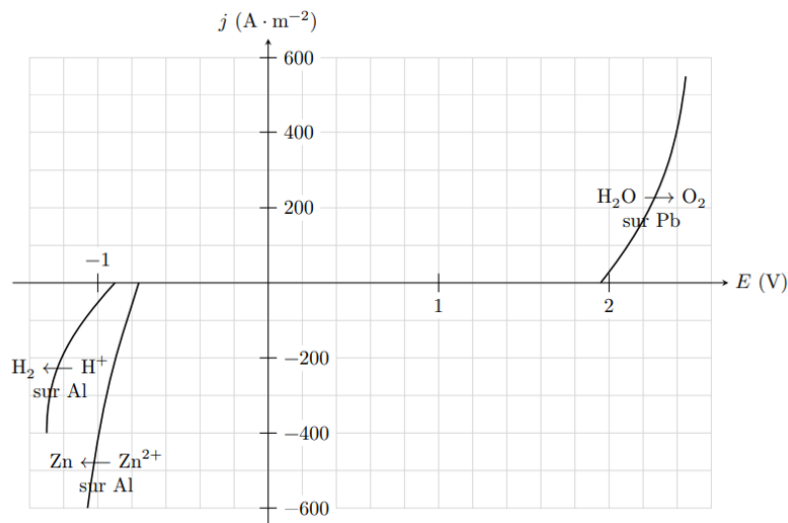
1. À l'aide de la figure ci-dessous, justifier le procédé de cémentation en écrivant les équations bilans des réactions qui ont lieu. Sous quelle forme se trouvent les impuretés à l'issue de la cémentation? À quoi sert le filtrage de la solution?
2. Utiliser de la poudre de zinc métallique pour produire du zinc métallique peut sembler contre-intuitif. Pourquoi l'idée est-elle en fait astucieuse?

La solution issue de la cémentation est acidifiée par ajout d'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH nul, puis électrolysée avec des électrodes d'aluminium et de plomb inattaquables en milieu sulfurique. Nous ferons l'hypothèse dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction.

3. Lister les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'anode et à la cathode. En déduire la réaction d'électrolyse qui aurait lieu si seule la thermodynamique entrait en compte. Pourrait-on produire du zinc métallique de la sorte?



4. À l'aide de la figure ci-dessous identifier la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu. Quelle en est l'origine électrochimique ?



- On souhaite une densité de courant de 500 A.m<sup>-2</sup> pour la réduction de Zn<sup>2+</sup>. Justifier que pour une telle intensité deux réactions d'électrolyse concurrentes ont lieu. Quelle est la densité de courant totale ?
- En déduire le rendement faradique  $r$  de l'électrolyse, c'est-à-dire la proportion de la charge transférée d'une électrode à l'autre permettant de réellement déposer du zinc à la cathode.
- Quelle tension faut-il appliquer entre les électrodes ? La différence de potentiel nécessaire est en réalité de 4,2 V. Quelle peut être l'origine de cet écart ?
- Déterminer la masse de zinc déposée par m<sup>2</sup> d'électrode et par heure d'électrolyse. Une installation industrielle peut compter jusqu'à une centaine de cathodes de 1,5 m<sup>2</sup>. Quelle est sa production quotidienne ?
- Déterminer l'énergie nécessaire à la production de 1 kg de zinc.