

TD C5 : ELECTROCHIMIE : ENERGIE CHIMIQUE ET ENERGIE ELECTRIQUE : CONVERSION ET STOCKAGE

Exercice 1 : Détermination de potentiel standard et de constante d'équilibre

On donne, à 25 °C, $E^{\circ}_1 = 1,09 \text{ V}$ pour Br_2/Br^- et $E^{\circ}_2 = 1,44 \text{ V}$ pour $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$.

- 1) Calculer E°_3 du couple $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$.
- 2) Ecrire la réaction entre l'ion bromate BrO_3^- et l'ion bromure Br^- . Calculer sa constante d'équilibre.

Exercice 2 : Pile au lithium métal

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Ce type de pile est constitué 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) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement $\text{MnO}_2/\text{MnO}(\text{OH})$ et Li^+/Li .

- 1) Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
- 2) Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que le nombre n_e de moles d'électrons que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité Q (exprimée en C puis en A.h) qu'elle peut fournir.
- 3) Exprimer la capacité massique C_m , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en A.h.kg⁻¹) s'élèvent à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
- 4) Calculer l'autonomie, en années, de la pile. Quand est-elle usée ?

Données :

Masse de l'électrode en lithium : $m = 2,0 \text{ g}$.

Masse molaire atomique du lithium : $M = 6,94 \text{ g.mol}^{-1}$.

Courant débité par la pile : $I = 0,10 \text{ mA}$.

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

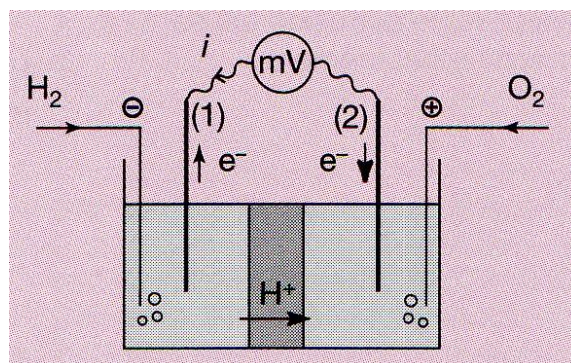
Exercice 3 : Aspect cinétique d'une pile à combustible

Dans de l'eau, en milieu acide, plongent deux électrodes de platine sur lesquelles arrivent les deux gaz H_2 et O_2 . Une membrane de type polymère ne laisse passer que les protons.

Modélisation : $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$; $P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$; $\text{pH} = 0$.

Données : $E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

- 1) Décrire les phénomènes aux électrodes et déduire l'équation-bilan de fonctionnement.
- 2) Quelle est la f.e.m. prévue par la thermodynamique ? On obtient usuellement une tension de l'ordre de 0,7 à 0,8 V. L'interpréter en proposant des courbes intensité – potentiel.



Exercice 4 : 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 (ZnCl_2) de concentration 1 mol.L^{-1} et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), 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 (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.

1) Approche thermodynamique

- En considérant les potentiels standard d'oxydoréduction suivant : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{MnOOH}) = 1,51 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, détailler les réactions aux électrodes.
- Quel est le bilan global de la réaction ?
- 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 ?
- Comment nomme-t-on la jonction qui existe entre les deux béchers ?
- Calculer la force électromotrice pour un $\text{pH} = 10$.
- Calculer la masse de zinc consommé en 10 min pour une densité de courant de 40 A.m^{-2} sur une surface de 10 cm^2 d'électrode. On donne : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ et $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ (constante de Faraday).

2) Approche cinétique

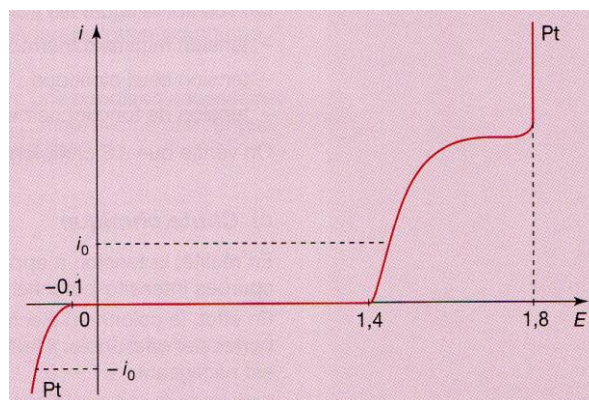
- Tracer l'allure des courbes intensité – potentiel. On donne les valeurs des surtensions : $\eta_{\text{ao}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn sur Zn}) = 0,20 \text{ V}$ et $\eta_{\text{co}}(\text{MnO}_2/\text{MnOOH}) = -0,10 \text{ V}$, et on rappelle que $\text{pH} = 10$.
- Déterminer la valeur de la tension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

Exercice 5 : Electrolyse de l'acide chlorhydrique

La courbe d'oxydation anodique de l'acide chlorhydrique sur Pt donne le résultat de la courbe ci-contre.

- Expliquer l'allure de cette courbe $i = f(E)$.
- Qu'obtient-on par électrolyse sachant que la cathode est également en platine ?
- Estimer la tension U à appliquer pour obtenir un courant d'électrolyse i_0 (très faible).
Qu'observe-t-on ?

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$. On prendra $\text{pH} = 0$.



Exercice 6 : Etude d'un électrolyseur

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

- 1) Faire un schéma expérimental.
- 2) Déterminer les potentiels des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 , Cl_2/Cl^- et Na^+/Na à $\text{pH} = 4$ en prenant des pressions partielles de 1 bar.
 - a) Préciser les réactions thermodynamiquement possibles.
 - b) Faire apparaître les courbes intensité – potentiel.
- 3) L'anode est maintenant en titane et la cathode en platine.
 - a) Tracer les courbes intensité – potentiel.
 - b) Déterminer pour 30 minutes et pour 100 A, la quantité de produit formé à l'anode (le rendement sera considéré de 100 %).
- 4) La cathode est en mercure et l'anode en platine. Le mercure forme avec le sodium un amalgame noté Na(Hg) de potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,7 \text{ V}$. Tracer les courbes intensité – potentiel à la cathode. Conclure.

Données :

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$.

Surtension anodique sur Ti : $\eta_{a0}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,40 \text{ V}$; $\eta_{a0}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,10 \text{ V}$.

Surtension cathodique sur Hg : $\eta_{c0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -1,60 \text{ V}$; $\eta_{c0}(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = 0,00 \text{ V}$.

Les surtensions à vide sur platine sont considérées comme nulles.

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 7 : Synthèse du manganèse

La préparation industrielle du métal manganèse Mn se fait par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) MnSO_4 à une concentration $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, acidifiée par du sulfate ammonium (inerte électrochimiquement). La cathode est en manganèse pur et l'anode en graphite. Le pH de la solution est de 5.

- 1) Après avoir identifiées les espèces présentes en solution, faire apparaître les réactions pouvant se produire aux électrodes.
- 2) Quelles sont les réactions souhaitées ici ? Que peut-on en conclure pour la branche cathodique de l'eau ?
- 3) On étudie la production de manganèse.
 - a) Quelle est la tension minimale à appliquer au système pour mettre en œuvre l'électrolyse ?
 - b) Interpréter, grâce aux surtensions, la possibilité d'obtenir du manganèse à la cathode en considérant la surtension cathodique à vide sur le manganèse $\eta_{c0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,90 \text{ V}$ et la surtension anodique à vide sur le graphite $\eta_{a0}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,60 \text{ V}$. Déterminer la tension à partir de laquelle l'électrolyse est visible.
 - c) Expérimentalement, 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.
- 4) L'électrolyse a lieu avec une intensité de $35,0 \text{ kA}$. L'usine fonctionne 24 h sur 24 h.
 - a) Quelle est la masse m de manganèse métallique que l'on peut obtenir chaque jour ?
 - b) Expérimentalement, la masse de métal obtenue est de 530 kg par jour. Interpréter cette observation et déterminer le rendement de l'électrolyse, appelé rendement faradique.
 - c) Déterminer, en kWh, l'énergie nécessaire pour déposer $1,00 \text{ kg}$ de manganèse.

Données : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$; $M_{\text{Mn}} = 55,0 \text{ g.mol}^{-1}$; constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 8 : Accumulateur au plomb

Les batteries de voiture sont des accumulateurs au plomb, c'est-à-dire des systèmes capables de fournir de l'électricité par réaction chimique (démarrage de la voiture), puis de se recharger en inversant la réaction chimique mise en jeu (lors du roulement de la voiture grâce à une conversion de l'énergie mécanique de celle-ci en énergie électrique puis chimique). Nous allons étudier le principe de fonctionnement simplifié d'un accumulateur basé sur les couples d'oxydoréduction $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ et Pb^{2+}/Pb en milieu acide sulfurique concentré. On donne $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,69 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$.

Une électrode est constituée de plomb recouverte de dioxyde de plomb, et une électrode est constituée de plomb pur. L'ensemble est immergé dans une solution d'acide sulfurique à 5 mol.L^{-1} et de sulfate de plomb à 1 mol.L^{-1} .

A) Approche thermodynamique

1) Etude de la décharge de l'accumulateur : fonctionnement en mode pile

a) Donner les deux demi-équations d'échange électroniques, préciser quelle électrode est l'anode, quelle électrode est la cathode, et la polarité de celles-ci. Donner l'équation-bilan de la réaction.

b) Calculer la force électromotrice de cette pile.

c) Schématiser la pile ainsi formée. Faire apparaître quelle électrode sera consommée.

d) Calculer le travail électrique maximum récupérable lors de la décharge de cet accumulateur pour une mole de plomb consommé.

2) Etude de la charge de l'accumulateur : fonctionnement en mode électrolyseur

Donner les deux demi-équations d'échange électroniques, préciser quelle électrode est l'anode, la cathode et la polarité de celles-ci. Donner l'équation-bilan de la réaction.

B) Approche cinétique

Les couples considérés pour le plomb sont des couples rapides.

1) Tracer les courbes intensité – potentiel associées à ce système.

2) Calculer la tension à vide de l'accumulateur en mode pile.

3) Définir le point de fonctionnement en mode électrolyseur.

4) Quelles sont les réactions parasites à envisager ?

Donnée : Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.