

TD C6

Conversion d'énergie : piles et électrolyses

A. Le zinc par électrolyse

Le zinc est préparé par pelage lors d'une réduction électrochimique d'une solution aqueuse désaérée d'ions zinc de concentration $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de $\text{pH} = 4$, sur cathode en aluminium.

La réduction du proton sur l'aluminium présente une surtension cathodique de seuil de -750 mV , et de seulement -60 mV sur le platine. La réduction de Zn^{2+} s'effectue avec une surtension négligeable. Les pressions partielles des gaz valent 1 bar.

Couple	$E^\circ \text{ (V)}$
Al^{3+}/Al	-1,66
Zn^{2+}/Zn	-0,76
H^+/H_2	0,00
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23

1. Calculer les potentiels notés E_1, E_2, E_3, E_4 .
2. Justifier le choix d'une électrode en aluminium plutôt qu'en platine pour l'électrolyse.
3. Déterminer la tension minimale nécessaire pour obtenir du zinc.

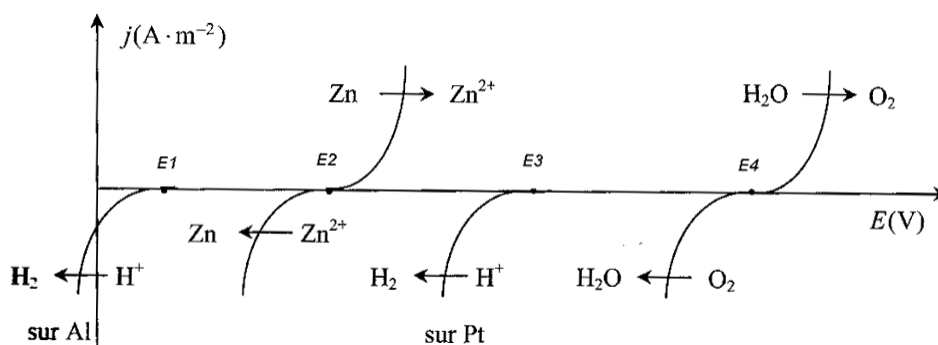


FIGURE 1

B. Électrolyse du chlorure de sodium

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl ($c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$) entre deux électrodes métalliques reliées à un générateur de tension continue.

Couple	$E^\circ \text{ (V)}$
Cl_2/Cl^-	1,36
Na^+/Na	-2,71
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,23

Système	Surtension (V)
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur Ti	1,40
Cl_2/Cl^- sur Ti	0,10
H^+/H_2 sur Hg	-1,60
$\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$ sur Hg	0,00

Les surtensions à vide sur platine sont faibles et considérées comme nulles. Les pressions partielles des gaz sont de 1 bar

1. Faire un schéma du dispositif expérimental.
2. Avec des électrodes en platine :
 - (a) Déterminer les potentiels des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 à $\text{pH} = 4$.
 - (b) Préciser les réactions thermodynamiquement possibles.
 - (c) Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel. Les réactions qui ont lieu sont-elles les réactions thermodynamiquement possibles ?
3. Avec une anode en titane et une cathode en platine :
 - (a) Tracer les courbes intensité-potentiel et montrer que la réaction à l'une des électrodes n'est pas la même que dans le cas précédent.
 - (b) Calculer la quantité de produit formé à l'anode après 30 minutes avec un courant de 100 A.
4. La cathode est en mercure et l'anode en platine. Le mercure forme avec le sodium un amalgame noté $\text{Na}(\text{Hg})$ de potentiel d'oxydoréduction standard. $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})) = -1,70 \text{ V}$. Tracer les courbes intensité-potentiel à la cathode et conclure sur les réactions qui ont lieu.

C. Pile à combustible

Banque PT • • •

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 2.

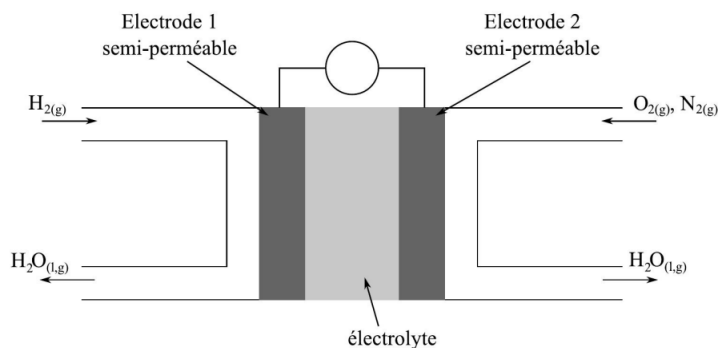


FIGURE 2 – Schéma de principe d'une pile à combustible

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 $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$.

Donnée : masse molaire $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. À 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. Écrire 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 ?

D. Pile de Clark ● ○ ○

La pile de Clark est une pile étalon historiquement utilisée pour étalonner les voltmètres et on la schématise par la chaîne tensiométrique suivante :



Le sulfate de zinc est soluble dans l'eau alors que le sulfate de mercure ne l'est pas. On a à 25°C :

Formule	Etat	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hg	Liquide	0	0	76,0
Zn	Solide	0	0	41,6
Zn^{2+}	Aqueux	-154	-147	-112
Hg_2SO_4	Solide	-743	-626	201
SO_4^{2+}	Aqueux	-909	-745	20,1

1. Étude thermodynamique

1. Écrire les demi-équations électroniques de chaque couple et calculer les potentiels d'oxydoréduction standard associés.
2. Faire le bilan chimique global et calculer la force électromotrice en fonction des potentiels d'oxydoréduction standard.
3. Calculer l'enthalpie libre de réaction en fonction de la température. Calculer alors la force électromotrice de la pile dans les conditions standard à 25°C.

2. Étude en fonction de la température

On a les mesures expérimentales suivantes :

Température (°C)	25	27	30	33	35	39
fem (V)	1,420	1,418	1,414	1,411	1,409	1,405

4. Représenter l'évolution de la force électromotrice en fonction de la température.
5. Par régression linéaire, déterminer les enthalpie et entropie standard de réaction.

E. Électrocinétique ● ○ ○

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

Un compte rendu d'expérience indique :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm , épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 min

— Masse finale : 32,051 g

1. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.
2. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?

On donne : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

F. Pile Argent-Zinc

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

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

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$; $\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
2. Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite. Donner la constante d'équilibre.
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 charge a été débitée ?

G. Électrolyse de l'alumine

Oral CCINP ●●○

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 $I = 350 \text{ kA}$ (!). 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 $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 ?