



## Partie 2. Applications

### 2.2. Transformation forcées (dont électrolyse)

Nombre de transformations n'ont pas lieu spontanément. Les chimistes ont donc développé des méthodes permettant de forcer des évolutions non spontanées.

#### Problématiques

- Pourquoi un apport d'énergie permet-il de réaliser une transformation non spontanée ?
- Comment les courbes courant-potentiel permettent-elles de prévoir les conditions pour forcer l'évolution ?

#### Objectifs du chapitre

##### → Notions à connaître :

- Transformations forcées
  - électrolyseurs
  - accumulateurs

##### → Capacités minimales :

- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension de seuil.
- Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif électrochimique.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité de :
  - Purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse,
  - Choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue.
- Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies.
- Évaluer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse

#### 1. Conditions de forçage

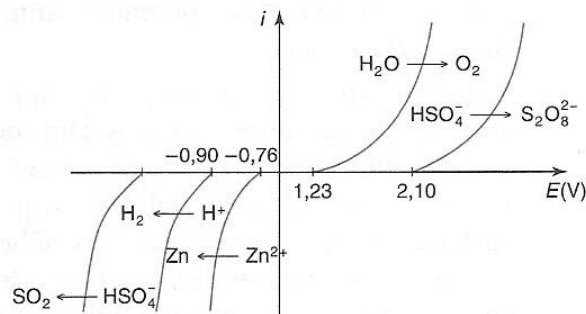
- Rappeler la relation entre le travail électrique reçu algébriquement par le système chimique et la variation d'enthalpie.
- Montrer qu'apporter de l'énergie au système chimique par l'intermédiaire d'un générateur permet de réaliser une transformation qui ne se déroulerait pas spontanément.
- Montrer que selon la thermodynamique la tension délivrée par le générateur doit être supérieure à  $\Delta E_{\text{Nernst}}$ .
- Sur des courbes  $i$ - $E$ , où lire la tension minimale de travail ?
- Pourquoi en pratique faut-il toujours utiliser une tension supérieure à celle calculée ?
- De quels paramètres dépend la « chute ohmique » ? Comment la diminuer ?

## 2. Electrolyse

- Définir les termes « électrolyse » et « accumulateur ».
- Dans une électrolyse, est-il nécessaire de séparer les réactifs en deux compartiments comme souvent dans les piles ?
- Schématiser un électrolyseur.

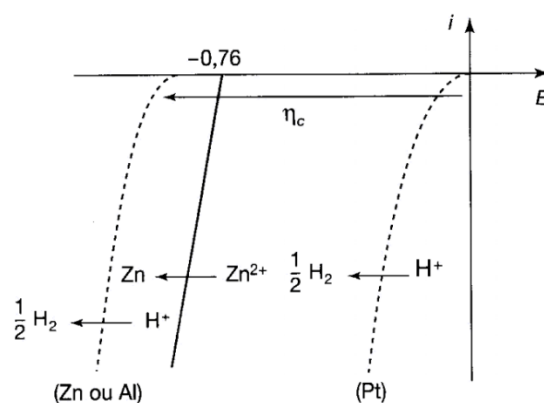
## 3. Optimisation des conditions opératoires

- **Réglages du générateur :**
  - Déterminer graphiquement la tension minimale à appliquer pour obtenir du zinc à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc.
  - La tension effectivement appliquée est supérieure à cette valeur :
    - Quel intérêt ?
    - Quels risques ?
  - Est-il préférable d'utiliser un générateur de tension continue ou variable ?



(l'échelle horizontale n'est, volontairement, pas respectée)

- **Choix des électrodes :**
  - La surface de l'électrode a-t-elle une importance ?
  - Pour produire du zinc, quel métal est-il préférable de choisir comme cathode ?



- **Rendement faradique :**
  - Définir le rendement faradique.
  - Qu'indique un rendement faradique inférieur à 1 ?

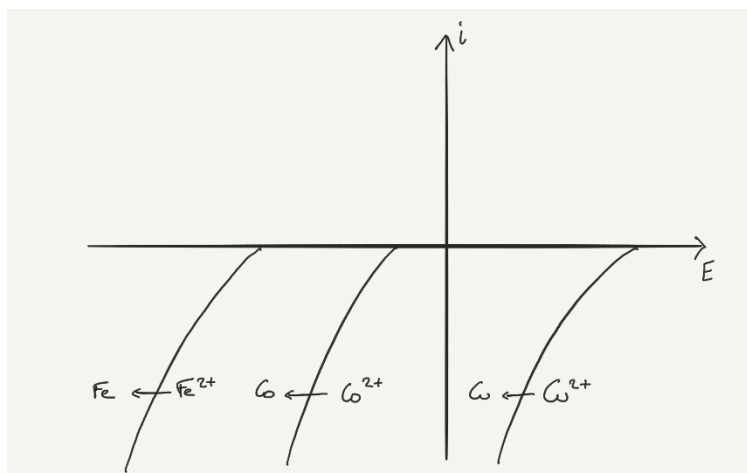
### Exercice : production de cobalt par électrolyse

On souhaite produire du cobalt par électrolyse d'une solution contenant de :

- De l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort),
- Du sulfate de cobalt
- Du sulfate de cuivre

Les deux sels sont considérés être des électrolytes forts (ils sont donc entièrement dissociés en leurs ions en solution). Avant de procéder à l'électrolyse proprement dite, le cuivre est éliminé par cémentation par le fer (opération durant laquelle de la poudre de fer est ajoutée à la solution, sous agitation, chauffage et contrôle du pH).

L'allure des courbes courant-potentiel relatives à la réduction des seuls cations métalliques est fournie ci-dessous :



#### 1. Cémentation

- A partir des courbes courant-potentiel fournies, justifier la nécessité d'une élimination préalable des ions  $\text{Cu}^{2+}$  du milieu avant l'obtention du cobalt par électrolyse.
- Écrire l'équation de réaction de la cémentation réalisée.
- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K.

Une étape non étudiée ici permet d'éliminer les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution. La solution soumise à l'électrolyse contient  $\text{CoSO}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  à la concentration massique de  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

2. L'électrolyse est réalisée dans une cuve en ciment revêtue de PVC, en maintenant une température constante entre une anode (A) en graphite et une cathode (C) en aluminium. Le pH de l'électrolyte est stabilisé à une valeur de 3. Une circulation de l'électrolyte est assurée dans la cuve.

- Quelles sont les processus électrochimiques envisageables à l'anode et à la cathode, sachant que l'ion sulfate est considéré électroinactif ? Sur le plan thermodynamique, quel est le processus le plus favorable ?
- Représenter schématiquement l'allure des courbes intensité-potentiel associées aux transformations des seules espèces présentes dans le milieu. On précise que la pente de la courbe de réduction de l'eau sur aluminium est beaucoup plus faible que celles des autres processus.
- En déduire l'équation de réaction rendant compte de l'électrolyse.

3. La chute ohmique relative aux électrodes et à l'électrolyte s'élève à 1,1 V.

- Déterminer la tension minimale de fonctionnement de la cuve d'électrolyse.
- L'électrolyse est réalisée sous une tension de 3,5 V avec une intensité de 10 kA. La masse obtenue chaque jour s'élève à 256 kg. Calculer le rendement faradique. Expliquer pourquoi il est inférieur à 100%.
- Déterminer la consommation massique d'énergie en  $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  (= énergie nécessaire pour déposer 1 kg de Co).

Données :

$$M(\text{Co}) = 58,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

| Couple              | $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ | $\text{Co}^{2+}/\text{Co}$ | $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ | $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---|
| $E^\circ(\text{V})$ | -0,44                      | -0,29                      | 0,00                              | 0,34                       | 1,23                                      |

Surtensions à vide aux électrodes :

$$\eta_{\text{c,o}}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) \text{ sur Al} = -0,1 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{c,o}}(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) \text{ sur Al} = -0,1 \text{ V}$$

$$\eta_{\text{a,o}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \text{ sur C}(\text{gr}) = 0,7 \text{ V}$$