

*PSI\* 2023 - 2024*  
*TD Chimie N°3 - Electrolyse*

**EXERCICE 1 : Mines Ponts PSI - extrait**

*C) Elaboration du lithium à partir du minerai : électrolyse.*

*Document 3 : Extrait des « Techniques de l'ingénieur »*

« Le lithium métal est obtenu par électrolyse ignée de son chlorure. [...]. L'électrolyse s'effectue dans une cellule de type Down comparable à la cellule produisant le sodium. Cette cellule comprend :

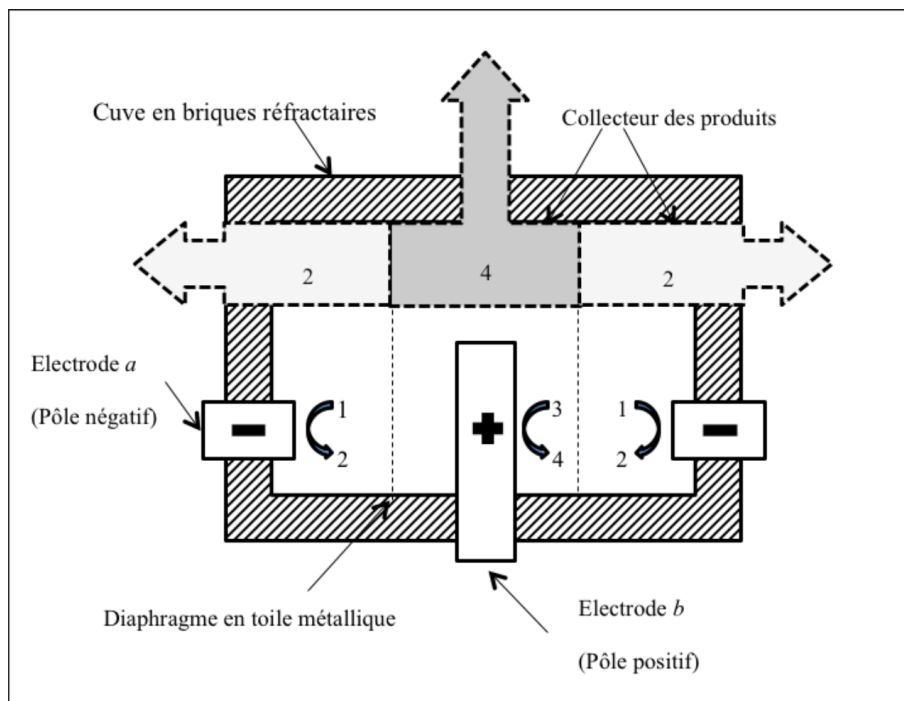
- une cuve en acier revêtue entièrement de briques réfractaires et calorifugées ;
- quatre anodes en graphite dont une seule est représentée sur le schéma ;
- une cathode annulaire entourant les anodes ;
- quatre diaphragmes en toile métallique situés entre les électrodes pour empêcher la recombinaison entre le lithium et le dichlore ;
- un collecteur, une sorte de cloche portant les diaphragmes, placé au dessus des anodes, qui recueille séparément le lithium et le dichlore.

Le chlorure de lithium est alimenté en continu dans la cellule ; le débit est réglé de sorte que le niveau reste constant. [...].

Dans les cellules les plus récentes, les conditions d'électrolyse sont les suivantes : pour une densité de courant de 6 à 7 kA.m<sup>-2</sup>, la tension est de l'ordre de 6 à 7,5 V. [...].

Une cellule d'électrolyse produit 275 kg de lithium et 1400 kg de dichlore par jour et la consommation électrique est de 30 à 35 kWh.kg<sup>-1</sup> de lithium.

*Schéma simplifié de l'électrolyseur :*



*En complément d'information, une électrolyse ignée signifie que le chlorure de lithium est électrolysé sous forme de sel fondu, la température d'électrolyse étant comprise entre 400 et 460 °C. Le lithium métal est également obtenu à l'état liquide. Le milieu dans l'électrolyseur est parfaitement anhydre. On considérera le chlorure de lithium comme étant totalement dissocié (Li<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) à la température d'électrolyse. La densité de courant indiquée est donnée pour l'électrode où apparaît le lithium. La consommation électrique indiquée prend en compte le fonctionnement de l'électrolyse et le chauffage de la cellule.*

18- Déterminer, en justifiant, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de la réaction d'électrolyse.

19- Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes **a** et **b**.

20- Estimer la tension minimale d'électrolyse. Quel phénomène explique l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

21- Vérifier que les masses de lithium et de dichlore obtenues, indiquées dans le *document 3*, sont bien cohérentes entre elles.

22- Déterminer la valeur de la surface de l'électrode où apparaît le lithium. On supposera un rendement d'électrolyse de 100%, c'est-à-dire que tous les électrons échangés servent à la réaction.

23- Montrer que les données du *document 3* permettent de retrouver par calcul une valeur légèrement sous-estimée de la consommation électrique. Comment interpréter l'écart entre la valeur calculée et la valeur indiquée dans le *document 3* ?

### **Données :**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

Constante de Nernst à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$

**Masses molaires :** H :  $1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; C :  $12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; O :  $16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; Cl :  $35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  :  $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Densité d'une solution d'acide sulfurique à 93% en masse :**  $\approx 2$

**Produit de solubilité à 25°C :**  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)} : K_s \approx 10^{-33}$

**Potentiels standard à 25°C et pH = 0 :**

$\text{Li}^+_{(aq)}/\text{Li}_{(s)} : -3,0 \text{ V}$     $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)} : 0,0 \text{ V}$     $\text{Cl}_{2(g)}/\text{Cl}^-_{(aq)} : 1,4 \text{ V}$

*Dans un souci de simplification, on utilisera ces valeurs de potentiel sur l'ensemble du sujet quelles que soient les phases des espèces et la température.*

### **EXERCICE 2 : Procédé à anode soluble (Centrale PSI extrait)**

L'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  contenant  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide sulfurique est réalisée avec une cathode en cuivre et une anode en plomb. Données :

$$E^\circ(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}(l)) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}(aq)/\text{Cu}(s)) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)/\text{H}_2(g)) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{Pb}^{2+}(aq)/\text{Pb}(s)) = -0,14 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+(aq)/\text{Ag}(s)) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+}(aq)/\text{Zn}(s)) = -0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V} ; pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8 ; pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,7.$$

IV.E.1)

- Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à la cathode.
- Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à l'anode.
- Il y a passivation de l'anode. En donner une interprétation.
- Quel est le bilan chimique de l'électrolyseur ?

IV.E.2) L'électrolyse précédente est reprise mais avec deux électrodes en cuivre.

a) Écrire les réactions à chaque électrode en supposant que les surtensions sont négligeables.

L'électrolyse est tout d'abord réalisée avec du cuivre ultra pur, la masse de cuivre déposée à la cathode est égale à  $m = 532$  mg lorsque la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur est  $q = 1615$  C.

b) Comment peut-on mesurer la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur ?

c) Déterminer une valeur de la constante d'Avogadro en prenant  $1,60 \cdot 10^{-19}$  C comme valeur pour la charge élémentaire.

d) En fait l'électrode de cuivre n'est pas parfaitement pure et contient des impuretés que nous schématiserons par des traces d'argent et de zinc. Les réactions principales de l'électrolyse ne sont pas modifiées. Que deviennent le zinc et l'argent au cours de cette électrolyse ? Écrire les réactions qui se produisent.

**La masse molaire du cuivre vaut  $M = 63,7$  g/mol.**