

Exercice 1 (Extrait Concours TPC 2023)

Note : En raison d'un texte un peu lacunaire, lorsque aucune donnée n'est fournie sur une espèce, par défaut, elle sera considérée comme électro-inactive. Si aucune précision n'est fournie sur les concentrations en solution, par défaut, considérer que la concentration vaut 1 mol.L^{-1} . Si aucune donnée de sur-potentiel n'est fournie, considérer que le couple est rapide.

L'étape suivante consiste à réduire le complexe $\text{Au(CN)}_2^-(\text{aq})$ du filtrat précédemment obtenu par électrolyse afin de former l'or métallique brut. Elle est réalisée en milieu basique en appliquant une tension de 1,7 V avec une intensité de courant correspondante de 20 mA. La cathode utilisée est en laine d'acier (filaments fins d'acier) tandis que l'anode est en plomb.

- Q52.** Représenter un schéma légendé du dispositif permettant de réaliser l'électrolyse, en précisant le sens de circulation des électrons et les polarités des électrodes. En utilisant les données, écrire toutes les réactions modélisant ce qui peut se produire à chaque électrode à $\text{pH} = 14$.
- Q53.** À l'aide d'un tracé des courbes courant-potentiel à $\text{pH} = 14$, préciser la réaction électrochimique se déroulant à chaque électrode et justifier la tension appliquée lors de l'électrolyse.
- Q54.** Préciser l'intérêt de l'utilisation, à la cathode, de laine d'acier comparativement à une plaque d'acier. Justifier le choix du plomb à l'anode plutôt que l'acier pour cette électrolyse.
- Q55.** Estimer la durée de l'électrolyse permettant d'obtenir un dépôt de 1,0 g d'or en estimant le rendement de cette électrolyse à 90 %.

Données

Élément	Au
Z	79
$M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	197,0

Potentieux standard à $\text{pH} = 0$ (les espèces qui n'apparaissent pas sont supposées électropassives)

Couple	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{Au(CN)}_2^-(\text{aq}) / \text{Au(s)}$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O(l)}$
$E^\circ (\text{V})$	0,00	- 0,60	1,23

Surpotentiels anodiques en oxydation (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O(l)}$ sur plomb	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O(l)}$ sur acier
$\eta (\text{V})$	+ 0,6	+ 1,0

Surpotentiels cathodiques en réduction (tous les autres couples sont supposés rapides)

Couple	$\text{H}_2\text{O(l)} / \text{H}_2(\text{g})$ sur plomb	$\text{H}_2\text{O(l)} / \text{H}_2(\text{g})$ sur acier
$\eta (\text{V})$	- 0,9	- 0,4

À 298 K : $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Exercice 2 (extrait DS 6 2022-2023)

Document 3. Production d'aluminium par électrolyse de l'alumine selon le procédé Hall Hérault (d'après Techniques de l'Ingénieur, 1992, référence M2340)

L'aluminium de première fusion est produit industriellement par le procédé Hall Hérault inventé en 1886. Ce procédé, en milieu **anhydre**, consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, qui joue de rôle de cathode, en présence d'anodes consommables de graphite, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ($T_{\text{fus}} = 1284 \text{ K}$) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de CO_2 est observé lors de cette réaction.

L'aluminium de deuxième fusion est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion.

Données

Sauf indication contraire, les grandeurs indiquées sont données à $T = 298 \text{ K}$ et à pression atmosphérique.

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,060 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Numéro atomique : $Z(\text{Al}) = 13$ $Z(\text{F}) = 9$

Masse molaire : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante globale de formation du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\beta_4 = 10^{34}$

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ENH :

Couple redox	Al^{3+}/Al	Cu^{2+}/Cu	Ni^{2+}/Ni	Zn^{2+}/Zn	Na^+/Na	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	-2,70	0,00	1,23

Valeurs de surpotentiel cathodique η_c (à $i = 0 \text{ A}$) pour le couple H^+/H_2 sur différentes électrodes :

Métal	Al(s)	Cu(s)	Ni(s)	Zn(s)
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

Caractéristiques de différents métaux et des oxydes associés :

	Al(s)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	Fe(s) acier	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
Masse volumique / g.cm^{-3}	2,7	3,4	7,8	5,2
Résistivité électrique / $\text{n}\Omega.\text{m}$	27	10^{21}	170	
$T_{\text{fus}} / \text{K}$	933	2318	1700	1838 (décomposition)

Les espèces **solides** du fer au degré d'oxydation III sont de couleur rouille. On appelle rouille toute espèce solide contenant du fer au degré d'oxydation III.

Données thermodynamiques de quelques composés :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{fus}} H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$
Al(s)		28,3	10,9
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675,7	50,9	108,8
$\text{O}_2(\text{g})$		205,1	

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Contrairement à l'élaboration d'autres métaux, l'obtention d'aluminium métallique en réduisant directement de l'alumine par un métal n'est pas rentable économiquement.

C'est donc par des procédés électrochimiques que l'on obtient l'aluminium.

Sauf données contraires, on considérera les couples d'oxydo-réduction comme rapides sur les électrodes envisagées. On travaille à $\text{pH} = 0$. Par défaut on considérera que les ions métalliques présents sont en concentration molaire (soit $[M^{n+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) et que H_2 est produit sous 1 bar.

10. Rappeler la définition d'un système rapide sur une électrode donnée. Donner l'allure des courbes courant-potentiel $i = f(E/\text{ENH})$ pour les couples $(M^{n+}(\text{aq})/M(\text{s}))$ sur le métal $M(\text{s})$ pour les systèmes $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ (sur 4 schémas différents). Ajouter sur chaque schéma l'allure de la courbe courant cathodique-potentiel du couple H^+/H_2 correspondante.

11. À partir des courbes $i = f(E/\text{ENH})$ proposées à la question précédente, expliquer pourquoi il n'est pas possible de réaliser l'électrodéposition d'aluminium métal $\text{Al}(\text{s})$ à partir d'une solution **aqueuse** d'ions métalliques correspondants, alors que cela est tout à fait faisable pour $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$ et même $\text{Zn}(\text{s})$.

Les questions 12 à 19 se réfèrent aux documents présentés au début de l'énoncé.

12. Rappeler la définition d'un solide ionique (ou sel). De quoi est constitué un sel fondu ? Indiquer la composition chimique qualitative de la cryolite liquide. En admettant que l'alumine se dissout sous forme d'ions dans la cryolite fondue, en déduire tous les ions présents dans ce mélange liquide. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.

13. Donner la structure de Lewis de AlF_3 et sa géométrie prévue par la théorie VSEPR puis préciser le type de réactivité attendue pour ce composé, en chimie organique.

14. Rappeler la définition d'une électrolyse.

15. Comparer les nombres d'oxydation du carbone dans le graphite et dans CO_2 . Quelles sont les sources de carbone et d'oxygène du gaz CO_2 produit, dans ce mélange de sels fondus **anhydre**?

16. Ecrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant, lors de l'électrolyse par le procédé Hall Hérault. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants. Commenter alors la durée de vie des électrodes.

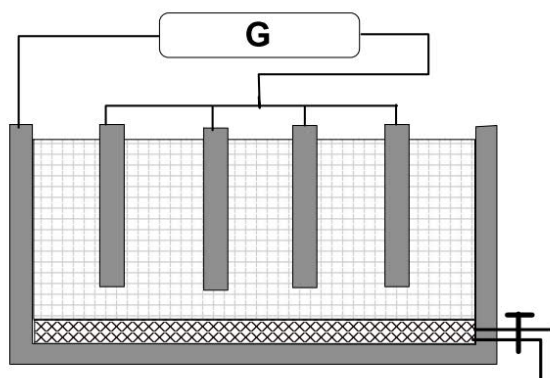


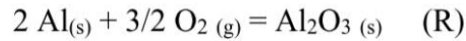
Figure 2

17. La figure 2 ci-dessus, du montage industriel d'électrolyse de l'alumine dans la cryolite est reproduit sur le document réponse. Annoter ce schéma sur le **document réponse 1** à joindre à la copie, par les polarités, le sens du courant et de déplacement des électrons, le nom des électrodes, les réactions aux électrodes. Indiquer où se retrouve l'aluminium produit, et le mélange cryolite alumine, en justifiant leurs positions relatives.

18. En exploitant le document 3, calculer le rendement faradique de l'électrolyse, ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.

19. Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.

L'aluminium est susceptible de réagir spontanément avec le dioxygène de l'air selon la réaction d'équation (R) :



22. Montrer que la réaction (R) se produit spontanément dans l'air ambiant à 298K. Conclure quant à l'état de la surface de l'aluminium.

La couche d'alumine Al_2O_3 n'est pas un problème car elle constitue une barrière naturelle contre la corrosion. Il est même d'usage d'augmenter son épaisseur au moyen d'une électrolyse pour en améliorer l'efficacité. La **figure 3** reproduit la courbe courant surfacique (I) – potentiel (E) acquise avec une électrode de travail en aluminium plongeant dans une solution conductrice.

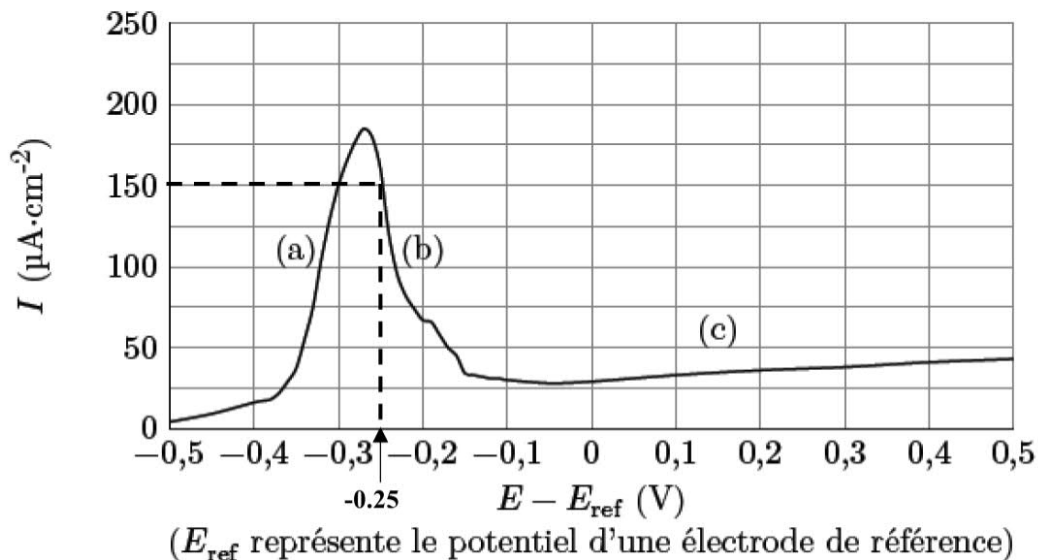


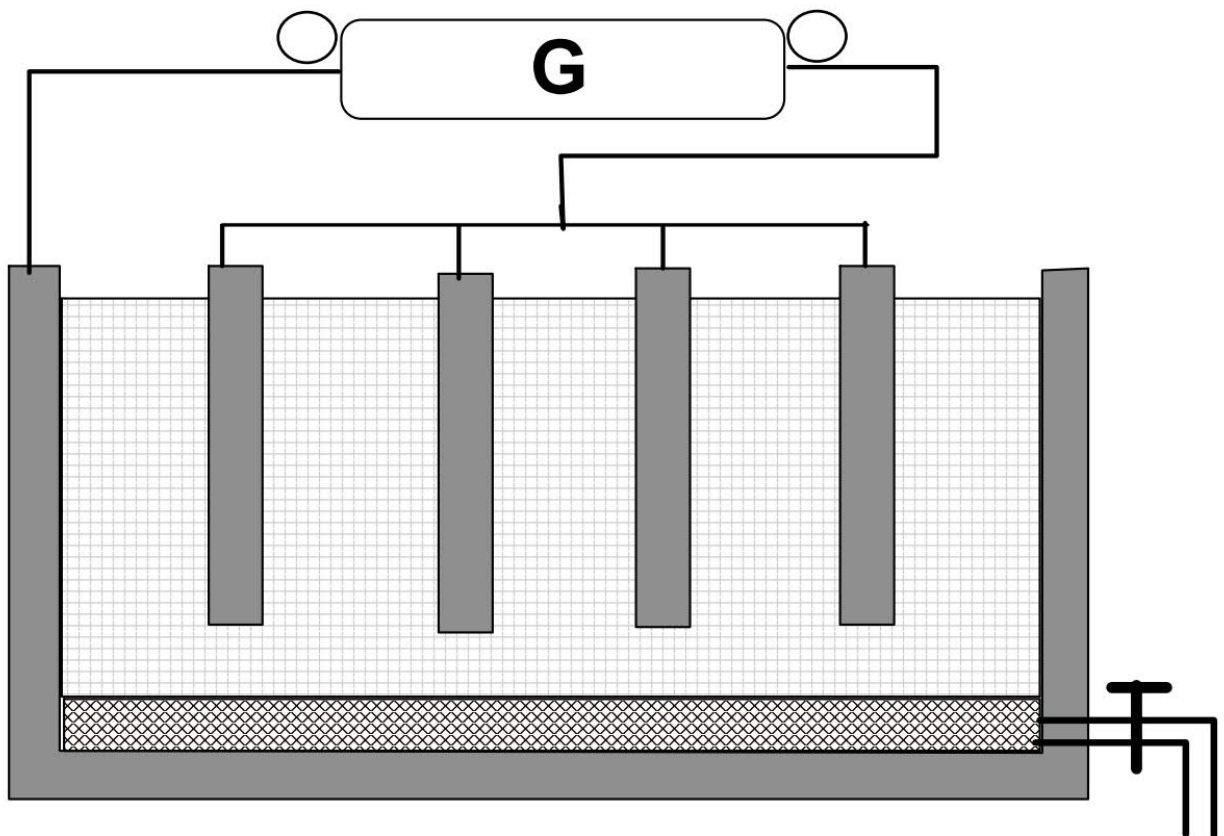
Figure 3 : Courbes courant potentiel avec une électrode de travail en aluminium

24. Présenter le montage complet permettant le tracé d'une telle courbe.

25. Expliquer ce qui se produit à la surface de l'aluminium lors des phases (a) et (b). Proposer une explication au fait que l'intensité reste très faible lors de la phase (c). Préciser à quelle borne du générateur l'électrode d'aluminium a été branchée pour obtenir ce tracé.

29. En fixant le potentiel de l'électrode d'aluminium à $-0,25$ V par rapport à l'électrode de référence, déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue au bout d'une heure de fonctionnement.

Document Réponse 1 (Question 17)



Légende (à compléter) :



.....



.....