

9.1 Raffinage électrolytique du cuivre (CCP PC 2007) (★)

Une lame de cuivre plonge dans une solution de nitrate d'argent. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 9.12.

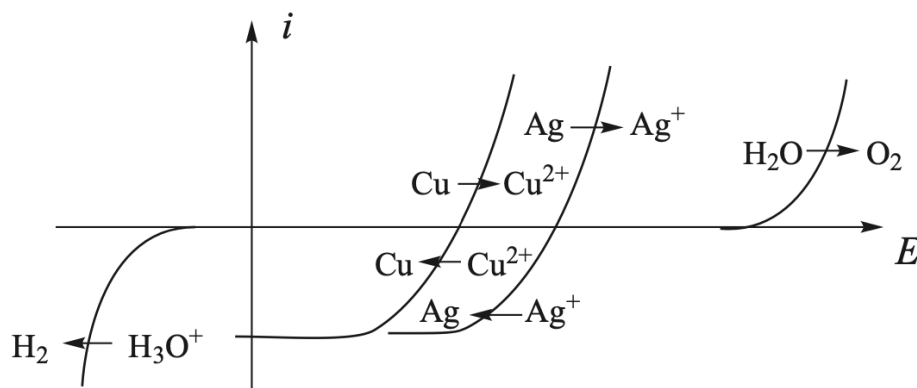


Figure 9.12 – Courbes intensité-potentiel des couples en présence

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu. Déterminer sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter la valeur obtenue.
2. À l'aide des courbes intensité-potentiel, prévoir si cette réaction est rapide ou lente (un schéma est souhaité).
3. Le raffinage électrolytique du cuivre consiste à placer du cuivre impur comme anode dans une solution concentrée de sulfate de cuivre. Une électrode support (en acier inoxydable) est placée en vis-à-vis pour y déposer le cuivre par réduction cathodique. Les seules impuretés qui seront considérées ici sont le plomb Pb et l'argent Ag. Les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence sont représentées figure 9.13. E_A désigne le potentiel auquel est portée l'anode, et E_C celui de la cathode.

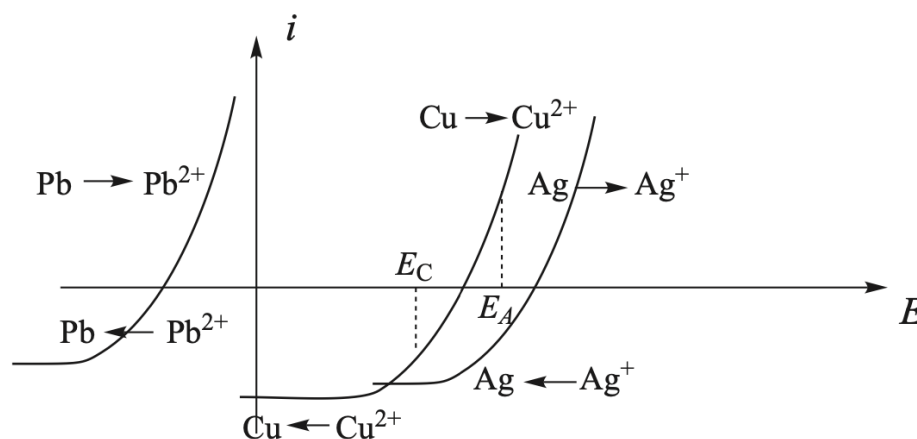


Figure 9.13 – Courbes intensité-potentiel des couples plomb, cuivre et argent

Écrire la(les) réaction(s) observée(s) à l'anode. Même question à la cathode.

4. Expliquer l'intérêt de cette méthode quant à la purification du cuivre.

Données à 298 K :

$$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ (\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb(s)}) = -0,13 \text{ V} ; \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}.$$

9.2 Nickelage d'une pièce métallique (d'après CCP PSI 2007) (★★)

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger une pièce en fer à revêtir dans une solution de sulfate de nickel(II) et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée à la 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.

Compte rendu d'expérience :

- 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. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?
2. Quelle masse de nickel aurait-on obtenu si le rendement de l'opération avait été 100 % ?
3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.
4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?
5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

Le procédé de nickelage chimique autocatalytique repose sur la réduction d'un sel de nickel, non par la polarisation électrique cathodique, mais par un réducteur chimique ajouté à la solution aqueuse, ici l'hydrazine $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ou N_2H_4 . Ce procédé a été mis au point en France à l'Office National de la Recherche Aéronautique (ONERA). L'agent réducteur est une forme protonée de l'hydrazine : N_2H_5^+ , mise en jeu dans le couple $\text{N}_2(\text{g})/\text{N}_2\text{H}_5^+$;

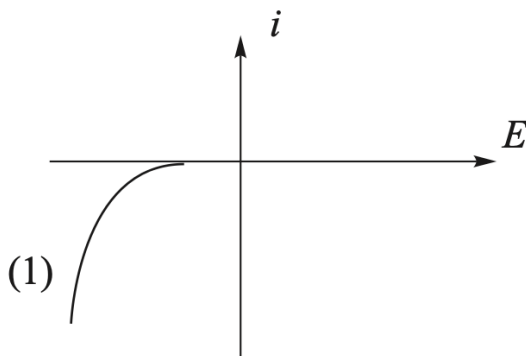


Figure 9.14 — Diagramme intensité-potentiel de réduction de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$

6. Le diagramme intensité-potentiel de la figure 9.14, tracé à $\text{pH} = 4$, présente la courbe (1) de réduction de $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb). La courbe d'oxydation de N_2H_5^+ est, elle, fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel (ce qui a fait appeler le procédé autocatalytique). Tracer sur ce diagramme, de façon schématique, la courbe d'oxydation de N_2H_5^+ dans les deux situations suivantes :

- Courbe (2) : oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+} ;
- Courbe (3) : oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+} .

Données à 298 K : Masse molaire : $M_{\text{Ni}} = 58,71 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de FARADAY : $F = 96490 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique du nickel métallique : $\rho_{\text{Ni}} = 8,90 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

9.3 Corrosion du zinc en milieu acide (Centrale PSI 2003) (★★★)

1. Donner l'allure de la courbe densité de courant-potentiel (j, E) pour l'oxydation et la réduction du couple Zn^{2+}/Zn .

Ce système est rapide. Le potentiel standard du couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s})$ est égal à $-0,76 \text{ V}$ et on prendra la concentration initiale d'ions zinc(II) égale à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. La courbe intensité-potentiel du couple $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ dépend-elle du métal de l'électrode utilisée ? Expliquer succinctement pourquoi.

3. On envisage l'oxydation du zinc par les ions H^+ . Écrire l'équation de la réaction. Que peut-on dire de cette oxydation par des considérations thermodynamiques ?

($E^\circ = 0,00 \text{ V}$ pour $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$).

Pour des valeurs suffisamment importantes de la valeur absolue de la densité de courant anodique $|j_a|$ (respectivement de la valeur absolue de la densité de courant cathodique $|j_c|$), on peut écrire :

$$j_a = A_a \exp(b_a E) \quad \text{et} \quad j_c = -A_c \exp(-b_c E).$$

La constante b_a (resp. b_c) est positive et caractéristique de l'oxydant (resp. du réducteur). Les constantes A_a et A_c sont positives et dépendent en outre des activités de l'oxydant et du réducteur.

4. On envisage un phénomène de corrosion uniforme, observée quand une lame de zinc trempe dans une solution acide. On admet alors que les surfaces des électrodes sont égales pour l'oxydation et la réduction.

4.a. Quelle est la relation entre les intensités anodique et cathodique ?

Que peut-on en conclure pour les densités de courant anodique et cathodique ?

4.b. Une étude expérimentale a permis d'obtenir les lois suivantes, reliant la densité de courant (en $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et le potentiel d'électrode E (en V) mesuré par rapport à l'ESH :

$$\begin{aligned} \text{oxydation du zinc} & : E = 0,0774 \log(j_a) - 0,1956 \\ \text{réduction de } \text{H}^+ \text{ sur zinc} & : E = -0,0780 \log(|j_c|) - 0,778. \end{aligned}$$

Calculer la densité de courant de corrosion j_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} .

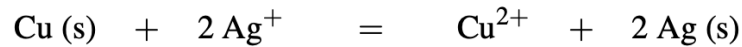
4.c. La vitesse de corrosion v_{corr} de la pièce métallique est mesurée en μm par année. Exprimer littéralement v_{corr} en fonction de j_{corr} , de la constante de FARADAY F , de la masse molaire M_{Zn} du zinc et de sa masse volumique ρ .

Application numérique : calculer v_{corr} .

On donne $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 7140 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $F = 96490 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9.1 Raffinage électrolytique du cuivre

1. La réaction qui a lieu s'écrit :



et la constante d'équilibre est telle que :

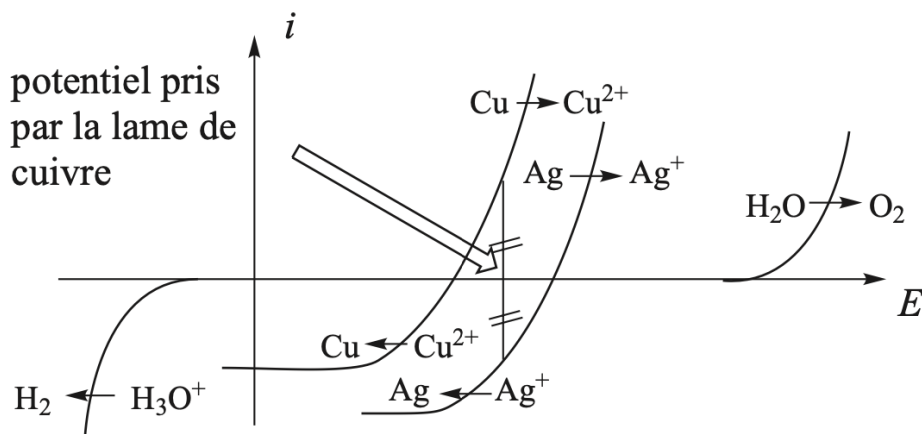
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -2F \left(E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}) - E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) \right).$$

À 298 K :

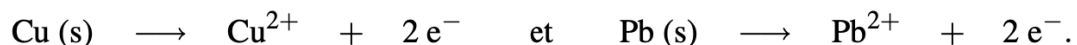
$$\log K = \frac{2}{0,06} \left(E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag(s)}) - E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu(s)}) \right).$$

Application numérique : $K = 2,2 \cdot 10^{15}$ (réaction très favorable d'un point de vue thermodynamique).

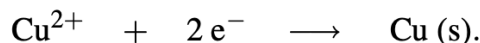
2. On recherche un potentiel unique, tel que l'intensité anodique soit égale à l'intensité cathodique. Ce potentiel est placé à la figure suivante. Il résulte une réaction rapide : on assiste à une oxydation du cuivre et à une réduction des ions argent à une intensité significative, et donc à une vitesse significative.



3. À l'anode : il y a oxydation de l'électrode en cuivre, et oxydation de l'impureté plomb en ions Pb^{2+} :



L'argent (impureté) n'est pas oxydé. À la cathode, il n'y a que la réduction des ions Cu^{2+} selon :



4. L'électrode impure (contenant Pb et Ag) est placée à l'anode. Au cours de l'expérience, elle se désagrège car le cuivre est oxydé. Le plomb passe en solution sous forme d'ions Pb^{2+} tandis que l'argent demeure à l'état métallique (et tombe au fond du récipient lorsque l'électrode se désagrège). À la cathode, seuls les ions cuivre sont réduits : on obtient une électrode de cuivre pur.

9.2 Nickelage d'une pièce métallique

1. Nous appliquons la relation $q = i \times t$ avec i en A et t en s. Il vient $q = 9360 \text{ C}$.

2. La réaction de réduction des ions Ni^{2+} en Ni(s) a pour avancement $\xi = \frac{q}{2F}$ et la masse de nickel m est donnée par :

$$m = \frac{qM_{\text{Ni}}}{2F}.$$

Notons que la présence du facteur 2 au dénominateur est dû au nombre d'électrons échangés.

Application numérique : $m = 2,848 \text{ g}$.

3. La masse de nickel déposée est égale à $m' = 1,185 \text{ g}$, soit un rendement de 41,6 %.

4. La surface à recouvrir est $S = 2 \times \pi \frac{d^2}{4}$ (avec d diamètre). Nous avons :

$$m' = \rho_{\text{Ni}} S e = \rho_{\text{Ni}} \pi \frac{d^2}{2} e$$

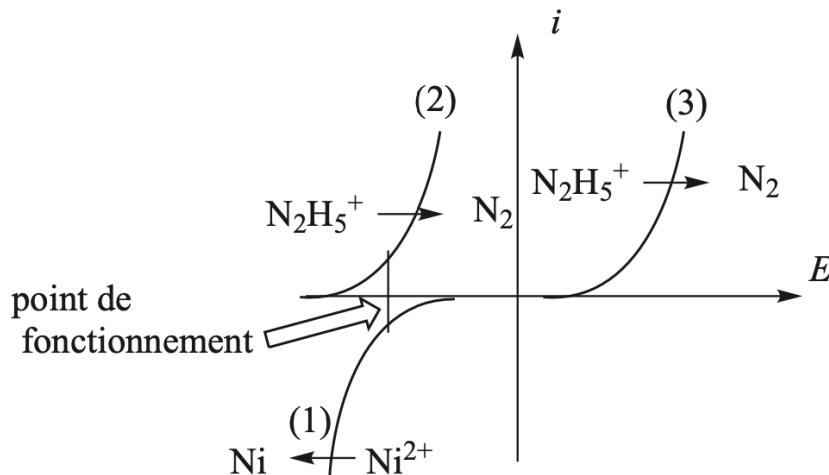
avec e épaisseur de la couche.

Application numérique : $e = 8,48 \text{ }\mu\text{m}$.

5. La réduction de l'eau sur la cathode étudiée :

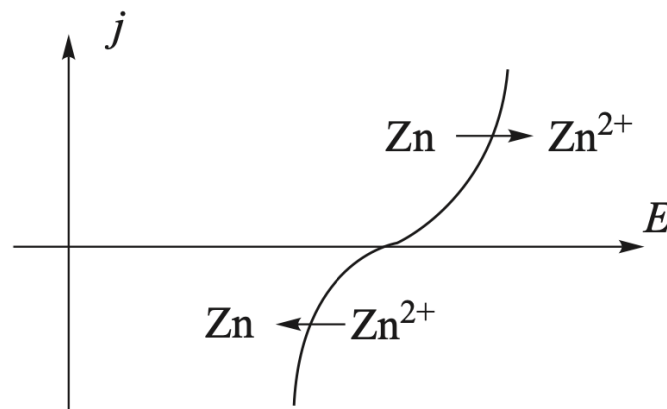


6.



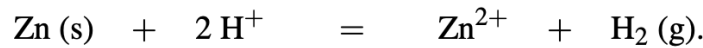
9.3 Corrosion du zinc en milieu acide

1. L'allure caractéristique d'un système rapide est donnée à la figure suivante. L'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses correspond au potentiel à l'équilibre (prévu par l'équation de NERNST), égal à $-0,76 \text{ V}$ dans les conditions de l'exercice.



2. Oui, la position de la courbe dépend de la nature de l'électrode (la valeur numérique d'une surtension dépend de la nature de l'électrode).

3. La réaction thermodynamiquement prévue s'écrit :



La constante d'équilibre K° vérifie la relation :

$$-RT \ln K^\circ = 2F \left(E^\circ \left(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn} \right) \right) - E^\circ \left(\text{H}^+ / \text{H}_2 \right)$$

et donc :

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} \left(E^\circ \left(\text{H}^+ / \text{H}_2 \right) - E^\circ \left(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn} \right) \right).$$

Application numérique : $K^\circ = 2,2 \cdot 10^{25}$.

4.a. L'intensité cathodique est égale à l'opposé de l'intensité anodique. Comme les surfaces anodique et cathodique sont égales, la densité de courant cathodique est égale à l'opposé de la densité de courant anodique.

4.b. Le point de fonctionnement est tel que pour le potentiel de corrosion, $j_a = -j_c$. Ainsi :

$$0,0774 \log(j_a) - 0,1956 = -0,0780 \log(j_a) - 0,778$$

qui conduit à $j_a = j_{\text{corr}} = 1,788 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $E_{\text{corr}} = -0,486 \text{ V}$.

4.c. Soit S la surface (anodique ou cathodique) :

$$i = j_{\text{corr}} S = \frac{q}{t}$$

avec t la durée de l'expérience et q la charge électrique transmise. Ainsi :

$$j_{\text{corr}} S t = q = 2F \xi$$

avec ξ avancement du processus d'oxydation de Zn en Zn^{2+} . Il vient :

$$j_{\text{corr}} S t = 2F \frac{\rho S e}{M_{\text{Zn}}}$$

avec e épaisseur de la couche de zinc corrodée.

Comme $\frac{e}{t} = v_{\text{corr}}$, il vient : $v_{\text{corr}} = \frac{j_{\text{corr}} M_{\text{Zn}}}{2F \rho}$.

Application numérique : $v_{\text{corr}} = \frac{1,788 \cdot 10^{-4} \times 10^4 \times 65,4 \cdot 10^{-3}}{2,96490 \times 7140} \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ; attention aux unités) ou encore :}$

$v_{\text{corr}} = 8,487 \cdot 10^{-5} \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} = 2678 \approx 2700 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{an}^{-1}$ en prenant 1 an = 365,25 jour.