

## Etude d'un électrolyseur

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à une concentration  $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ , à  $\text{pH} = 4$  entre deux électrodes de platine.

- 1) Faire un schéma expérimental.
- 2) Déterminer les potentiels des couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}^+/\text{H}_2$  à  $\text{pH} = 4$  en prenant des pressions partielles de 1 bar.
- 3) Préciser les réactions thermodynamiquement possibles.
- 4) Représenter les courbes intensité-potentiel.
- 5) L'anode est maintenant en titane et la cathode en platine.
  - a) Tracer les courbes intensité-potentiel.
  - b) Déterminer pour 30 min et 100 A, la quantité de produit formé à l'anode (le rendement sera considéré de 100 %).
  - c) La cathode est en mercure et l'anode en platine. Le mercure forme avec le sodium un amalgame noté  $\text{Na(Hg)}$  de potentiel standard  $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,7 \text{ V}$ . Tracer les courbes intensité-potentiel à la cathode. Conclure.

Données :

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$$

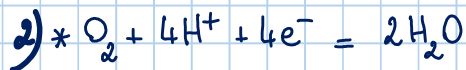
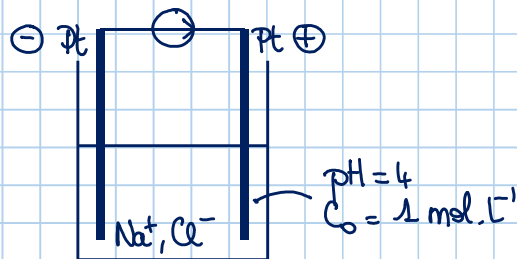
$$E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = 2,71 \text{ V}$$

Surpotentiel anodique sur Ti :  $\eta_{a,0,\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,40 \text{ V}$ ,  $\eta_{a,0,\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 0,10 \text{ V}$

Surpotentiel cathodique sur Hg :  $\eta_{c,0,\text{H}^+/\text{H}_2} = -1,60 \text{ V}$ ,  $\eta_{a,0,\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}} = 0,00 \text{ V}$

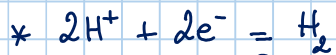
Les surpotentiels à vide sur platine sont nuls.

1) Schéma expérimental :



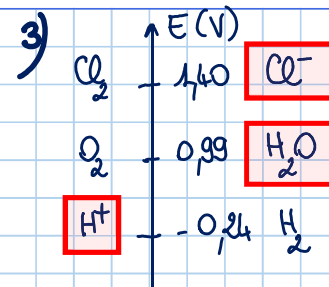
$$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ} \frac{[\text{H}^+]^4}{C_{\text{O}_2}} \right) \quad P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 0,99 \text{ V}$$



$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \overbrace{E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)}^{=0} + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 P^\circ}{C_{\text{H}_2}} \right) \quad P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow E(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} = -0,24 \text{ V}$$

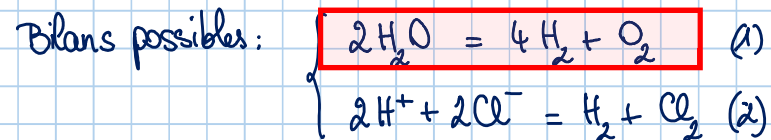
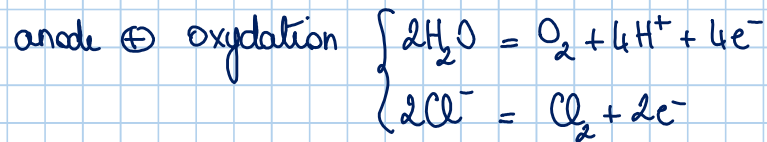
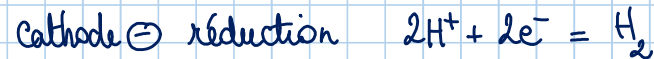


$$\text{Cl}_2/\text{Cl}^- : \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^- \quad P_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ bar}$$

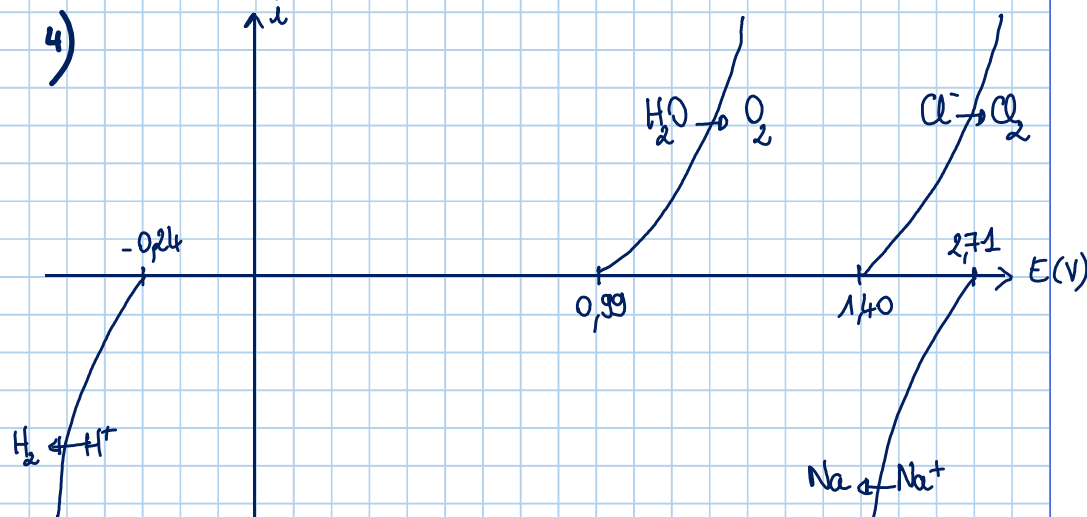
$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^\circ} \frac{C_{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

$$\Rightarrow E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

Réactions possibles :



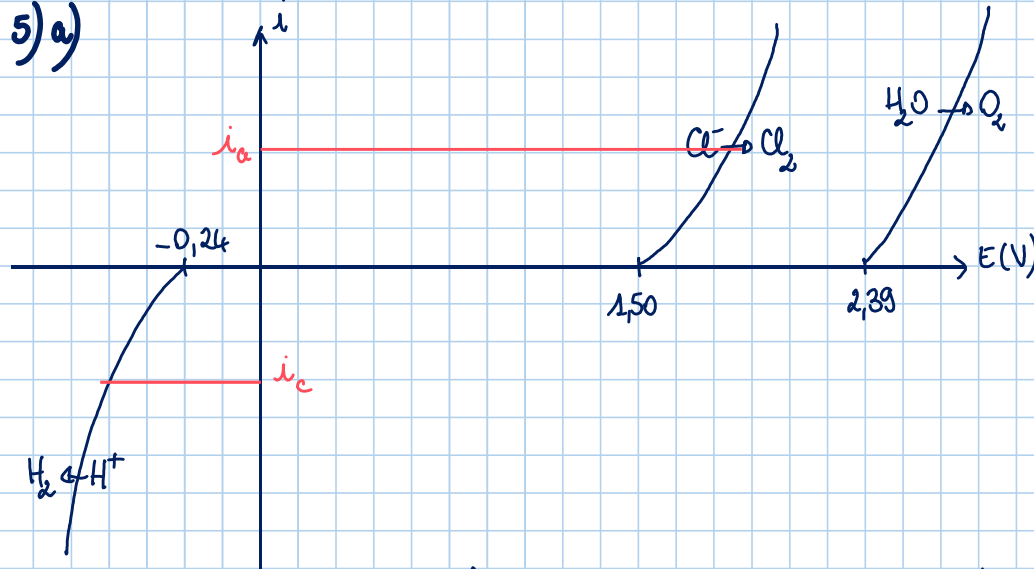
D'un point de vue thermodynamique, c'est la réaction (1) qui est favorisée. On observera un dégagement gazeux de  $\text{O}_2$  à l'anode et de  $\text{H}_2$  à la cathode.



$\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  sont en dehors du mur du solvant. C'est bien

la réaction (1) qui se produit.

5) a)



L'étude cinétique est modifiée. La réaction qui se produit est la réaction (2):

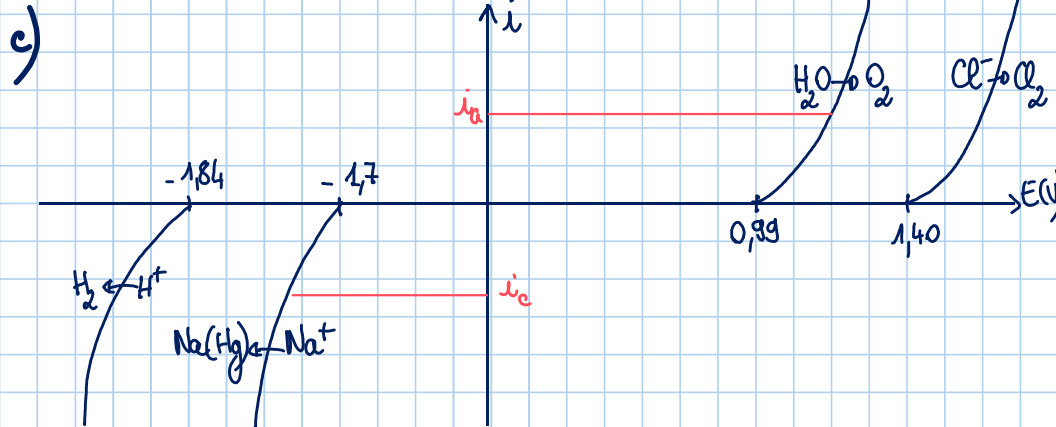


$$I = 100 \text{ A} \quad \text{et} \quad \Delta t = 30 \times 60 \text{ s}$$

$$n_{e^-} = 2 n_{\text{Cl}_2}$$

$$\text{Nombre de moles d'électrons échangés : } n_{e^-} = \frac{I \Delta t}{e \cdot F} = \frac{I \Delta t}{F}$$

$$\Rightarrow n_{\text{Cl}_2} = \frac{I \Delta t}{2F} = 0,936 \text{ mol}$$



anode  $\oplus$ : oxydation  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  électrode Pt

cathode  $\ominus$  réduction  $\text{Na}^+ + \text{e}^- + \text{Hg} = \text{Na(Hg)}$  électrode Hg

Grâce aux surpotentiels, on modifie la réaction se déroulant dans l'électrolyseur.