

Corrigé exercice 7 : Courbes I-V. Électrolyse.

## 7 Production du dichlore : D'après concours Mines - Ponts

Données : potentiels standard 25°C :

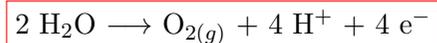
Couple	O <sub>2(g)</sub> /H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2(g)</sub> /Cl <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup> /Na
E <sup>0</sup> (V)	1,23	1,36	0	- 2,71

Le dichlore est produit par électrolyse d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium (la saumure). On étudie ici le procédé des cellules à membrane.

1. Le pH est maintenu à 0. D'après les valeurs des potentiels standard, quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction possibles à l'anode ? À la cathode ?

On suppose que la solution est dégazée (hypothèse usuelle). On a une solution de chlorure de sodium (Na<sup>+</sup> ; Cl<sup>-</sup>) :

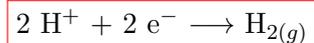
- À l'anode ; oxydation : on recense les réducteurs initialement présents : H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>



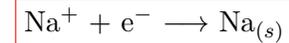
et



- À la cathode ; réduction : on recense les oxydants initialement présents : H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>



et



Remarque :

Question bizarrement formulée car cela n'a rien à voir avec les potentiels standard !

2. À quelle réaction d'oxydoréduction pourrait-on s'attendre au cours de l'électrolyse en l'absence de surtensions au niveau des électrodes ?

Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

Pour tous les couples, une des deux espèces Ox ou Red manque → on calcule les potentiels apparents :

- O<sub>2(g)</sub>/H<sub>2</sub>O :

$$E_{\text{ap}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 1,23 \text{ V}$$

- Cl<sub>2(g)</sub>/Cl<sup>-</sup> :

$$E_{\text{ap}}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

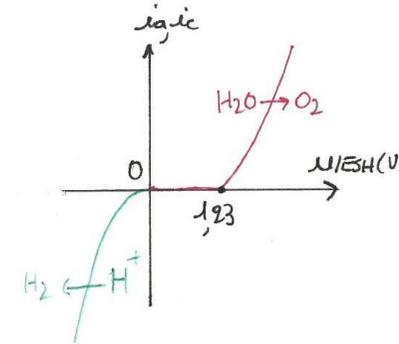
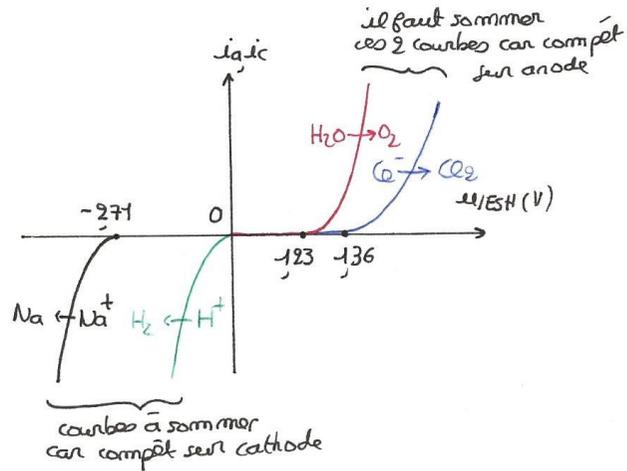
- H<sup>+</sup>/H<sub>2(g)</sub> :

$$E_{\text{ap}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,06 \text{ pH} = 0 \text{ V}$$

- Na<sup>+</sup>/Na<sub>(s)</sub> :

$$E_{\text{ap}}(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$

On suppose dans cette question qu'il n'y a pas de surtensions. On obtient donc les courbes intensité - potentiel suivantes (allure schématique) :

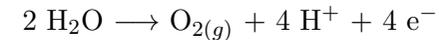


Il faut sommer les intensités sur chaque électrode. Compte-tenu de la raideur de la courbe  $O_2/H_2O$  (mur du solvant) et de l'écart important entre les courbes de  $H^+/H_2$  et  $Na^+/Na$ , on ne verra très probablement pas les réactions  $Cl^- \rightarrow Cl_2$  et  $Na^+ \rightarrow Na$  (sauf pour des intensités très importantes en valeur absolue).

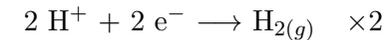
On aura donc la figure ci-contre :

et on observera :

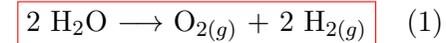
- À l'anode :



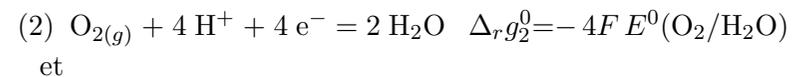
- À la cathode :



d'où l'équation - bilan de l'électrolyse :



Pour calculer sa constante d'équilibre, on écrit les demi-équations électroniques dans le bon sens (l'oxydant à gauche), avec leurs enthalpies libres standard électrochimiques :



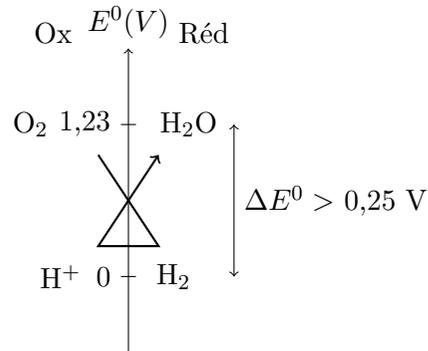
On constate que : (1) = 2 × (3) - (2) et donc :

$$\Delta_r G_1^0 = 2 \times \Delta_r g_3^0 - \Delta_r g_2^0 = 4F E^0(O_2/H_2O)$$

et donc :

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-4F E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}{RT}\right) \approx 6.10^{-84}$$

Cette constante d'équilibre est quasi - nulle. Cela ne doit pas étonner car la réaction dans l'électrolyseur n'est pas du tout la réaction favorisée d'un point de vue thermodynamique :

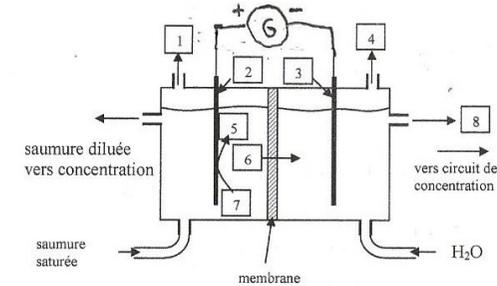


La réaction favorisée thermodynamiquement est celle entre l'oxydant le plus fort O<sub>2</sub> et le réducteur le plus fort H<sub>2</sub>, selon la règle du "gamma". C'est celle qui se passerait si on mélangeait directement O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et c'est la réaction inverse de celle qui se passe dans l'électrolyseur.

Ceci est général : les réactions dans les électrolyseurs (et plus généralement dans une cellule électrochimique utilisée en récepteur) ne sont pas les réaction favorisées thermodynamiquement : elle ont donc une constante d'équilibre très faible.

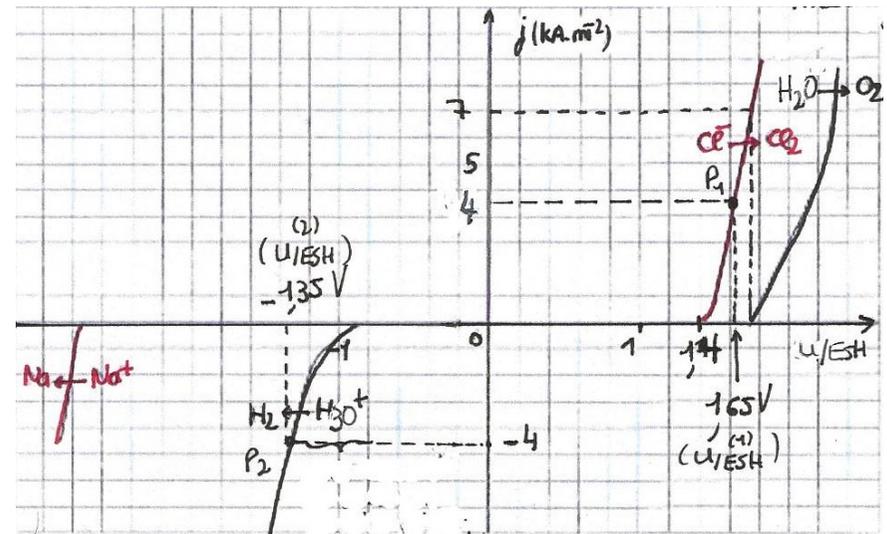
Un électrolyseur force une réaction dans le sens non "naturel" et c'est pour cela que le générateur doit fournir de l'énergie.

Un schéma de principe d'une cellule à membrane, à compléter, est donné ci-après.



L'anode est de type DSA (Dimensionally Stable Anode) en titane recouvert d'oxyde de titane et de ruthénium. La cathode est en nickel. La séparation entre les compartiments cathodique et anodique est constituée d'une membrane cationique (perméable aux cations).

On obtient les courbes densité de courant - potentiel suivantes :



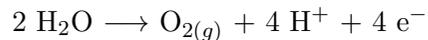
3. Quelle est la réaction qui a effectivement lieu dans ce procédé pour une valeur de la densité de courant n'excédant pas les limites du tracé des courbes ?

Manifestement on observe maintenant :

- À l'anode :

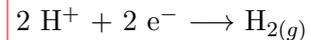


seule jusqu'à une densité de courant de  $7 \text{ kA.m}^{-2}$ , puis en compétition avec



au delà de  $7 \text{ kA.m}^{-2}$ . Ainsi, pour des densités de courant inférieures à  $7 \text{ kA.m}^{-2}$ , on observera l'oxydation de  $\text{Cl}^-$  seule.

- À la cathode :



seule puisque la courbe du couple  $\text{Na}^+/\text{Na}$  est bien trop éloignée.

La nouvelle équation-bilan de l'électrolyse est donc :



4. À l'aide des courbes densité de courant - potentiel, donner un nom à chacune des cases numérotées de 1 à 8 sur le schéma de principe.

Rappelons qu'avec un électrolyseur l'anode est reliée à la borne + du générateur et la cathode à la borne -. On a donc par lecture du compartiment de l'anode vers celui de la cathode :

- **2** : Anode (titane + ruthénium)
- **7** :  $\text{Cl}^-$

- **5** :  $\text{Cl}_{2(g)}$
- **1** : dégagement de  $\text{Cl}_{2(g)}$  (qui ne reste pas en solution)
- **6** : passage de  $\text{Na}^+$  d'un compartiment à l'autre puisque la disparition de  $\text{Cl}^-$  (réduit) doit être compensée par le passage de  $\text{Na}^+$  de l'autre côté afin garder la solution de l'anode électriquement neutre. Cohérent aussi avec le fait que la membrane est cationique et ne laisse donc passer que les cations.
- **3** : cathode (nickel)
- **4** : dégagement de  $\text{H}_{2(g)}$  (espèce produite à la cathode).
- **8** : évacuation de la solution de  $\text{H}_2\text{O}$  acide (contenant  $\text{H}^+$  qui n'a pas réagi) qui est introduite en dessous puisque l'électrolyseur fonctionne avec un débit continu de réactifs (il faut donc bien évacuer le trop plein!).

5. La densité de courant  $j$  utilisée dans ce procédé est égale à  $4 \text{ kA.m}^{-2}$ . Pourquoi préfère-t-on utiliser la densité de courant plutôt que l'intensité ? Quelle est la valeur de la tension appliquée aux bornes de l'électrolyseur ?

On donne :

- Résistance interne de l'électrolyseur :  $R = 0,3 \Omega$ .
- Surface de chaque électrode :  $S = 10 \text{ cm}^2$ .

Parce que ce type de courbe ne dépend pas de la taille des électrodes (c'est à dire de la surface  $S$  de contact métal - solution). On obtient des courbe plus universelles, adaptables à des électrodes petites ou grandes.

On trace les horizontales  $j_a = 4 \text{ kA.m}^{-2}$  (densité de courant anodique) et  $j_c = -j_a$  et on lit les points de fonctionnement. On en déduit :

$$u_{\text{ESH}}^{(1)} - u_{\text{ESH}}^{(2)} = 1,65 - (-1,35) = 3,0 \text{ V}$$

et donc (relation fondamentale de la tension) :

$$u = u_{\text{ESH}}^{(1)} - u_{\text{ESH}}^{(2)} + R \underbrace{j_a S}_{=i} = 4,2 \text{ V}$$