

Correction TD n°23

ENCPB - Pierre-Gilles de Gennes

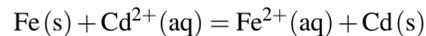
Résumé

- ★ Exercice niveau CCP
- Exercice niveau Centrale/Mines-Ponts.
- ◇ Exercice nécessitant un sens physique particulier.

Prévisions thermodynamiques

Prévision d'équilibre★

- D'après les potentiels standard des couples, la réaction qui se produit est :



- Calculons la constante d'équilibre :

$$K^0(T) = 10^{\frac{2}{0,06}(E^0(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}))} = 21,5$$

La réaction n'est donc pas totale. En notant x la concentration à l'équilibre, elle doit vérifier :

$$K^0(T) = \frac{x}{c_0 - x}$$

avec $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $x = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Le potentiel à l'équilibre est le même pour les deux couples et vaut :

$$E = E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = -0,50\text{V}$$

Electroraffinage

- À l'électrode (E_1), les métaux sont oxydés, il se produit donc une libération d'électrons. Cette électrode est donc reliée au pôle positif du générateur. De manière analogue, (E_2) est reliée au pôle négatif. $U > 0$, avec (E_1) l'anode.
- Connaissant le courant surfacique, on en déduit l'expression du courant $i = j \times S$, puis ce courant est relié à une charge $Q = i \times \Delta t$, et donc à une quantité de matière d'électrons :

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{N}_A e} = 11,2 \text{ mol}$$

Sachant que $2 e^-$ réagissent avec Cu^{2+} pour former un atome de cuivre solide, on en déduit qu'il se forme 5,6 mol de cuivre solide, soit une masse de cuivre

$$m_{\text{Cu}} = 370 \text{ g}$$

- Pour effectuer l'oxydation du cuivre à l'électrode (E_1), il faut placer celle-ci à un potentiel supérieur à 0,34 V (sans tenir compte du terme de concentration dans le potentiel de Nernst). À cette valeur de potentiel, le zinc comme le fer seront oxydés et donc dissous en solution, tandis que l'argent non et se retrouvera dans les boues solides.

Etude d'une pile●

Un problème mélangeant oxydoréduction, acide-base et précipitation!

- Si on néglige les propriétés acido-basiques, on écrit juste l'équation de dissolution :



En notant s_0 la solubilité, on doit vérifier $K_s = s_0 \times (2s_0)^2 = 4s_0^3$, soit :

$$s_0 = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

- Être en milieu tamponné signifie que le pH est imposé et ne variera pas malgré des réactions chimiques. L'ion soufre pouvant exister sous différentes formes, on aura :

$$s = \frac{[\text{Ag}^+]}{2} = [\text{soufre}] = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

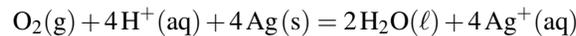
Or, à $pH = 4$, le soufre est essentiellement sous la forme HSO_3^- , donc $s \approx [\text{HSO}_3^-]$. L'écriture de la loi d'action des masses pour la réaction de précipitation donne :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}] = 4s^2 \times \frac{[\text{HSO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} = 4s^3 \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}$$

$$\Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s K_{a,2}}{4 \times 10^{-pH}}} = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solubilité a été multipliée par 10 (effet d'ion commun).

3. Du côté de l'anode (argent), le solide Ag_2SO_3 est placé en excès pour saturer la solution. La réaction fait intervenir l'électrode, c'est l'argent qui se fait oxyder. Du côté de l'anode, on a le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. On écrit donc l'équation de réaction globale :



Concernant les espèces majoritaires, on peut partir de $P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar}$, ce qui impose $[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{P_{\text{SO}_2}}{p^0 K} = 1,8 \text{ mol.L}^{-1}$, qui est donc l'espèce majoritaire parmi les espèces sulfurées en solution. Cela induit également que sa décomposition fournit H^+ et HSO_3^- en même concentration, vérifiant :

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,126 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 0,9}$$

4. Écrivons la force électromotrice en utilisant le potentiel de Nernst :

$$e = E_1^0 + 0,015 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}^+]^4 p^0} - E_2^0 - 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

que l'on transforme connaissant la concentration en ions H^+ , et via le produit de solubilité :

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 K_{a,2} \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = [\text{Ag}^+]^2 K_{a,2}$$

d'où :

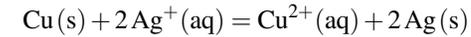
$$e = E_1^0 - E_2^0 + 0,015 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{H}^+]^4 (p^0)} - 0,03(pK_{a,2} - pK_s)$$

5. On trouve $e = 0,57\text{V}$.

Approche cinétique

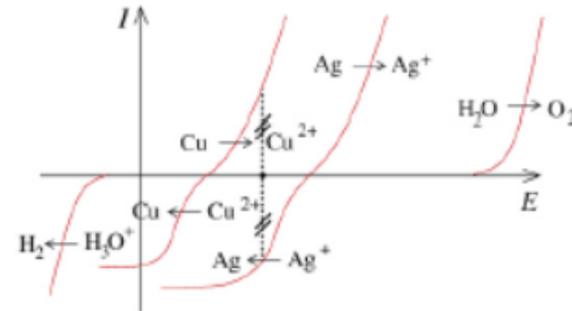
Cémentation*

1. La réaction qui a lieu est :



de constante d'équilibre : $K^0(T) = 10^{\frac{2}{0,06}(E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}))} = 4.10^{15}$. Thermodynamiquement, la réaction est très favorisée.

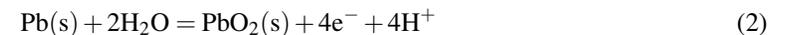
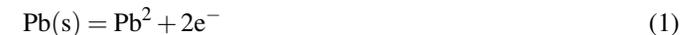
2. Graphiquement, on peut déterminer le potentiel mixte et voir si le courant d'oxydation et de réduction est non nul. C'est effectivement le cas. La réaction se fait donc bien. Remarque : on voit que la diffusion des ions Ag^+ va limiter ce courant si on cherche à l'augmenter encore.



Courbe intensité-potentiel d'une électrode de plomb

1. On fait pour cela un bilan des espèces qui peuvent réagir : le plomb solide Pb qui peut s'oxyder, l'eau H_2O qui peut s'oxyder ou se réduire, l'ion sulfate SO_4^{2-} qui peut s'oxyder.

A l'anode, on pourra donc avoir :



A la cathode, on pourra donc avoir :



2. • La partie (i) de la courbe étant la seule réduction, il s'agit de la réaction (5).
 • La partie (vi) de la courbe correspond à la formation de $O_2(g)$ et donc à un des murs du solvant.
 • Il est probable que la réaction (4) ne se fait pas car elle est située en dehors du domaine d'activité de l'eau.
 • En regard des valeurs des potentiels électrochimiques donnés, on peut supposer que la partie (iii) correspond à la réaction (1) et que la partie (iv) correspond à la réaction (2). En particulier, on note le comportement particulier de l'intensité lors de la formation du dioxyde de plomb : elle décroît, signe que les réactions d'oxydation se font de moins en moins bien au fur et à mesure que l'électrode de plomb se recouvre d'oxyde.
3. La surtension cathodique de l'eau vaut environ $\eta_c = -0,9V$, la surtension anodique vaut environ $\eta_a = 0,8V$. De manière générale, les surtensions dépendent de la nature de l'électrode.
4. Au delà de 1V, le plomb est recouvert d'oxyde et l'oxydation du plomb ne se fait plus : le plomb est devenu inattaquable. On dit qu'il y a eu *passivation* du plomb.

Nickelage d'une pièce

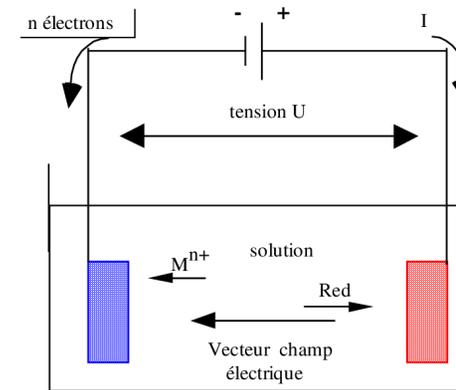
1. Les espèces pouvant réagir sont : H_2O (oxydation et réduction), Ni^{2+} et $Fe(s)$. Néanmoins, sachant qu'on souhaite recouvrir l'électrode de fer de nickel, le fer doit être situé à la cathode où il y aura une réduction. L'oxydation du fer n'est donc pas possible dans cette configuration. La réaction à l'anode sera donc :



Les réactions possibles à la cathode seront :



2. On rappelle que dans une électrolyse, c'est le générateur qui impose le sens du courant et non les électrodes. Les électrons partent donc du pôle - du générateur et rejoignent le pôle + du générateur :



Comme d'habitude en électricité, le sens du courant est opposé au sens de circulation des électrons.

3. D'un point de vue thermodynamique, la tension minimale à appliquer est égale à $e_{\min} = E(O_2/H_2O) - E(Ni^{2+}/Ni) = 1,23 - 0,06pH + 0,23 = 1,16V$. Attention à bien prendre les potentiels et non les potentiels standards !
4. (a) Il s'agit d'une surtension due à la résistance électrique de l'électrolyseur au passage du courant.
 (b) Il faut sommer toutes les surtensions (en valeur absolue) :

$$e = e_{\min} + \eta_a + |\eta_c| + U_r = 2,01V$$

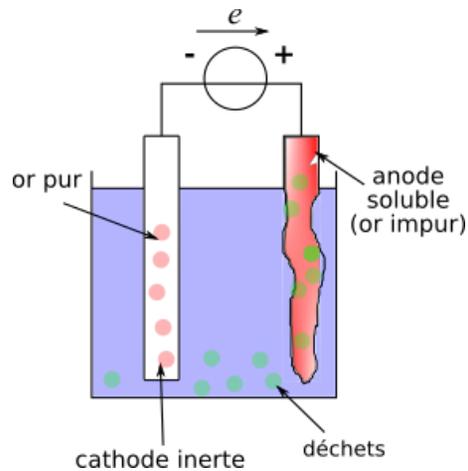
5. En 1h, un courant de 1,80 A correspond au passage de $\frac{1,8 \times 3600}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 4,05 \cdot 10^{22}$ électrons. Sachant qu'il faut 2 électrons pour former un atome de Ni solide, la masse de nickel formée vaudra :

$$m_{Ni(s)} = \frac{4,05 \cdot 10^{22}}{2 \mathcal{N}_A} M(Ni) = 1,97g$$

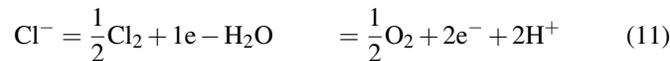
6. Une partie des électrons apportés par l'électrolyseur est consommée dans la réaction de réduction de l'eau en $H_2(g)$.
7. (a) FG : oxydation de l'eau en O_2 . AB : réduction du nickel, CD : réduction du nickel et de l'eau.
 (b) Il vaut mieux diminuer la tension du générateur : la réaction se fera plus lentement mais la valeur du potentiel de la cathode ne sera pas suffisante pour que la réduction de l'eau se fasse.

Affinage de l'or par électrolyse à anode soluble

1. L'idée est la suivante : à l'anode, le métal se fait oxyder et l'électrode se "dissout" (or comme argent). À la cathode, on espère alors réussir à uniquement réduire le métal qui nous intéresse, en l'occurrence de l'or. L'argent reste en solution, précipite avec Cl^- et se dépose au fond.



2. A l'anode :



Dans les faits, ce n'est pas Au_3^+ mais $\text{Au}(\text{Cl})_4^-$ qui se forme. On a donc la réaction



On peut déterminer le potentiel standard du couple $\text{Au}/\text{AuCl}_4^-$ en remarquant que la réaction (4) est la somme de la réaction (1) et de la réaction de formation de AuCl_4^- :



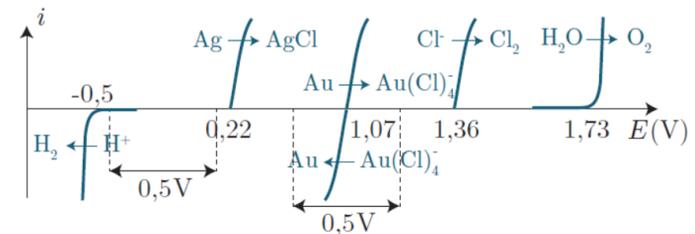
On a donc :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^0 &= \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_5^0 \\ \Rightarrow 3FE^0(\text{Au(s)}/\text{AuCl}_4^-) &= 3FE^0(\text{Au}_3^+/\text{Au(s)}) - RT \ln \beta \\ \Rightarrow E^0(\text{Au(s)}/\text{AuCl}_4^-) &= E^0(\text{Au}_3^+/\text{Au(s)}) - \frac{RT}{3F} \ln \beta \\ \Rightarrow E^0(\text{Au(s)}/\text{AuCl}_4^-) &= 1,07\text{V} \end{aligned}$$

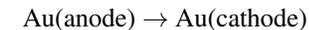
A la cathode, on peut avoir :



Les courbes intensités potentiel ressemblent approximativement à :



3. L'équation-bilan de l'électrolyse pour une telle valeur de différence de potentiel s'obtient en considérant les deux portions (oxydation et réduction) permettant de vérifier à la fois une différence de potentiel de 0,5V et un courant anodique qui est l'opposé du courant cathodique. C'est donc à la fois l'oxydation et la réduction liée à l'or :



La concentration en ion Au_3^+ dans la solution ne varie pas.

4. Pour raffiner 1kg d'or, c'est à dire $n = 1/M(\text{Au})$ mol d'or, il faut théoriquement $n_e = 3/M(\text{Au})$ mol d'électrons. Le rendement faradique n'étant que de 0,965, il faut en fait apporter $3/(M(\text{Au})\eta_f)$ mol d'électrons. Ceci correspond à une charge de $Q = 3F/(M(\text{Au})\eta_f)$. L'énergie nécessaire pour effectuer cette transformation vaut :

$$E = P\Delta t = e \times Q = \frac{3Fe}{M(\text{Au})\eta_f} = 1,6\text{MJ.kg}^{-1}$$

Cette énergie est considérable.