

TD d'électrochimie n° 3

Piles et électrolyseur

1 — Pile argent-zinc

Considérons une pile argent/zinc constitué des cellules suivantes :

- demi-pile ① : électrode d'argent, électrolyte de volume $V = 100 \text{ mL}$ contenant des ions Ag^+ à la concentration $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- demi-pile ② : électrode de zinc, électrolyte de volume $V' = 250 \text{ mL}$ contenant des ions Zn^{2+} à la concentration $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On donne $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$.

1. Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier l'anode et la cathode.
2. Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. En déduire sa capacité.

2 — Étamage

Une canette ou une boîte de conserve est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain permettant de la protéger contre la corrosion. La proportion de carbone dans l'acier étant minoritaire, on assimilera ses propriétés d'oxydoréduction à celles du fer métallique.

On étudie l'étamage par électrolyse d'un échantillon de fer de 240 cm^2 . L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions Sn^{2+} à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et divers additifs inertes du point de vue de l'électrolyse permettant de maintenir son pH à une valeur voisine de 0. La pièce de fer étamée constitue l'une des électrodes de la cellule d'électrolyse, l'autre étant constituée d'étain $\text{Sn}(\text{s})$. L'électrolyse est réalisée sous une tension $U = 3,0 \text{ V}$ et un courant $I = 1,0 \text{ A}$.

Données

- Masse molaire de l'étain : $M = 118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide sur le fer et sur l'étain.
- La surtension cathodique $\eta_c = -0,40 \text{ V}$ du couple H^+/H_2 est la même sur le fer et sur l'étain.
- On donne les potentiels standard à $25 \text{ }^\circ\text{C}$:

couple	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ (\text{V})$	-0,44	-0,14	0,00	1,34

1. Identifier l'anode et la cathode. Schématiser le dispositif utilisé, en précisant le sens du courant et la polarité du générateur.

2. Représenter les courbes intensité-potentiel pertinentes.

3. À partir des courbes tracées, identifier les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Un léger dégagement gazeux est observé au niveau de la pièce de fer : proposer une explication.

4. Déterminer la masse m maximale d'étain déposée sur le fer pour une durée d'électrolyse $\Delta t = 5 \text{ min}$.

5. Calculer l'énergie consommée pendant cette même durée.

3 — Préparation du zinc

Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique. L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$. On considérera que l'ion sulfate n'intervient dans aucune réaction d'oxydo-réduction dans les conditions de l'électrolyse.

1. Quelles réactions électrochimiques peut-on attendre lors de cette électrolyse à chaque électrode ?

2. Quelle caractéristique d'une réaction d'oxydoréduction peut être étudiée par les courbes intensité-potentiel ?

3. Sachant que sur l'aluminium la surtension de réduction de l'ion H^+ est de l'ordre de -1 V et que celle de l'ion zinc Zn^{2+} est très faible, justifier l'utilisation d'une cathode en aluminium.

Représenter l'allure des courbes intensité-potentiel correspondant aux différentes réactions envisagées. Conclure sur les réactions mises en jeu aux deux électrodes.

4. Le courant anodique peut-il présenter un palier de diffusion (courant limite de diffusion) ? Et le courant cathodique ?

5. Justifier que la tension appliquée ne doit pas être trop importante. Que se passerait-il si on appliquait par exemple une tension de l'ordre de 5 V ?

On donne les potentiels standard d'oxydoréduction à $\text{pH} = 0$:

$\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g}) : E_1^\circ = 0,00 \text{ V}$;

$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) : E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$;

$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{s}) : E_3^\circ = -0,76 \text{ V}$.

4 — Préparation de l'aluminium

L'aluminium est préparé à partir d'une solution contenant des ions Al^{3+} . Le potentiel standard du couple Al^{3+}/Al vaut $-1,70 \text{ V}$.

On rappelle les couples de l'eau : O_2/H_2O (potentiel standard 1,23 V) et H_2O/H_2 .

La masse molaire de l'aluminium est $M = 27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On place deux électrodes dans la solution aqueuse, que l'on soumet à une différence de potentiel.

1. Donner le schéma du montage et préciser les réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler aux électrodes. En supposant les couples rapides, quelle est la réaction globale qui se produira en premier lorsque l'on appliquera une tension suffisante entre les électrodes? Quelle est la valeur de cette tension minimale?

2. À quelle condition sur la cinétique d'électrode pourra-t-on obtenir de l'aluminium? Déterminer la valeur de la tension théorique à appliquer.

3. Les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de 0,9 V et de -0,2 V tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de 5 V. L'électrolyse a lieu avec une intensité de 200 kA.

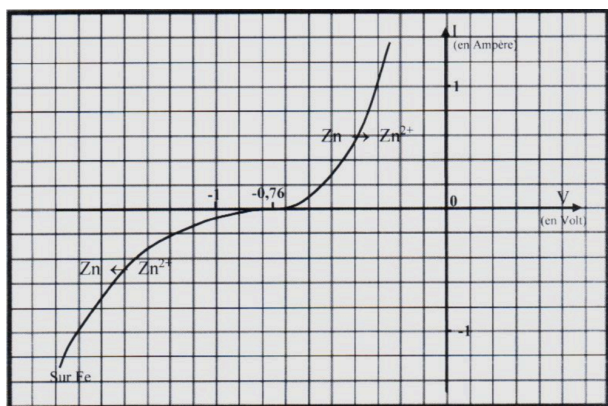
Quelle est la masse de métal que l'on peut obtenir en 24 heures?

Quelle est l'énergie nécessaire pour fournir 1 kg d'aluminium?

5 — Traitement anti-corrosion

La protection d'une pièce métallique en fer contre la corrosion peut se faire en recouvrant la surface du matériau d'une fine couche de zinc. La pièce métallique à protéger est utilisée comme électrode dans un électrolyseur, l'autre électrode étant en zinc. La solution électrolytique est maintenue à $\text{pH} = 5,0$ et contient des ions zinc à une concentration d'une mole par litre.

On donne la courbe intensité-potentiel du zinc :



Données :

$$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V};$$

$$M(\text{Zn}) = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\text{masse volumique du zinc : } \mu = 7,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Faire un schéma de principe de l'électrolyseur. On précisera la polarité du générateur, le sens du courant et le rôle de chaque électrode. Préciser les demi-réactions rédox souhaitées sur chaque électrode.

2. La cuve a une résistance interne $R = 5,0 \Omega$ et on travaille avec l'intensité $i = 1,0 \text{ A}$. Quelle doit-être la f.é.m. du générateur?

3. La pièce en fer est un petit cylindre de longueur $L = 10,0 \text{ cm}$ et de rayon $a = 1,0 \text{ cm}$. Seule la surface latérale est en contact avec la solution. Évaluer le temps minimum nécessaire pour recouvrir la pièce d'une couche d'épaisseur $e = 10 \mu\text{m}$.

4. Le couple H^+/H_2 présente une surtension cathodique de -0,65 V sur une électrode de fer. Est-ce gênant pour l'opération précédente?

6 — Pile Daniell en fonctionnement

Une pile Daniell est constituée de deux compartiments de volumes identiques $V = 100 \text{ mL}$:

— dans le compartiment ①, une lame de zinc plonge dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à la concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

— dans le compartiment ②, une lame de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) à la concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0,76 \text{ V}$$

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

1. Déterminer la fém à vide U_0 de la pile.

La pile débite dans une résistance $R = 680 \Omega$.

Les électrodes sont des cylindres de rayon 1 cm de diamètre, et de 8 cm de hauteur.

On donne $\rho(\text{Zn}) = 7,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\rho(\text{Cu}) = 8,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Identifier l'anode et la cathode. Déterminer la composition de la pile quand elle arrête de débiter, ainsi que sa capacité en $\text{mA} \cdot \text{h}$.

3. On donne les surpotentiels :

Couple H^+/H_2 $\eta_c = -0,80 \text{ V}$ sur le zinc, $\eta_c = -0,50 \text{ V}$ sur le cuivre;

Couple O_2/H_2O $\eta_a = 0,50 \text{ V}$ sur le zinc et sur le cuivre.

Les couples Zn^{2+}/Zn et Cu^{2+}/Cu sont rapides.

Les compartiments sont à $\text{pH} = 5$.

La pile Daniell est-elle rechargeable?