

TD d'électrochimie n° 3

Piles et électrolyseur — solution

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. On détermine les potentiels de Nernst pour chaque électrode.

Pour l'électrode d'argent :

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log c = 0,76 \text{ V}.$$

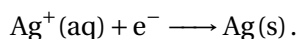
Pour l'électrode de zinc :

$$E_{\text{Zn}} = E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0,06}{2} \log c' = -0,78 \text{ V}.$$

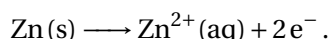
L'électrode d'argent est donc le pôle \oplus , où les ions Ag^+ se font réduire : c'est la cathode.

L'électrode de zinc est le pôle \ominus , où le zinc se fait oxyder : c'est l'anode.

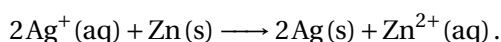
2. À la cathode d'argent, il se produit la réduction



À l'anode de zinc, il se produit l'oxydation



La réaction de fonctionnement s'obtient en éliminant les électrons :



3. Le zinc étant en excès (c'est l'électrode!), le réactif limitant est Ag^+ , à la quantité initiale $cV = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Compte tenu des coefficients stœchiométriques, l'avancement final est $\xi_f = \frac{cV}{2} = 9 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

La quantité finale d'ions zinc est donc

$$n(\text{Zn}^{2+}) = c'V' + \xi_f = 8,4 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La concentration finale de zinc est donc

$$[\text{Zn}^{2+}]_f = 3,36 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le nombre d'électrons échangés est

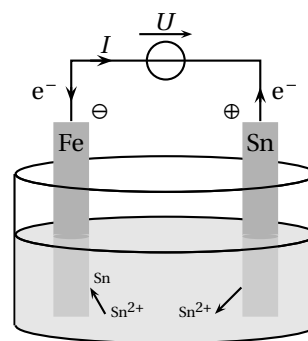
$$N_{\text{e}^-} = 2\xi_f = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La capacité de la pile est donc $Q = N_{\text{e}^-}F = 1,75 \times 10^3 \text{ C}$, soit $Q = 480 \text{ mA} \cdot \text{h}$.

2 — Étamage

1. Sur la pièce de fer, on a un dépôt d'étain : il se produit la **réduction** $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$; c'est donc la **cathode**.

L'électrode en étain est le siège de l'**oxydation** $\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$; c'est donc l'**anode**.



2. Les espèces électroactives en présence sont :

- l'étain Sn (réducteur) ;
- les ions Sn^{2+} (oxydant) ;
- le solvant H_2O (oxydant et réducteur) ;
- le fer Fe (réducteur).

Le fer ne peut que se faire oxyder ; or il constitue la cathode, et une oxydation se fait sur l'anode : il n'y a donc pas de réaction à considérer pour le fer.

On calcule les potentiels d'équilibre des couples (Nernst).

$$E_{\text{éq}}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + 0,03 \log [\text{Sn}^{2+}] = -0,14 \text{ V}.$$

À $\text{pH} = 0$, on a

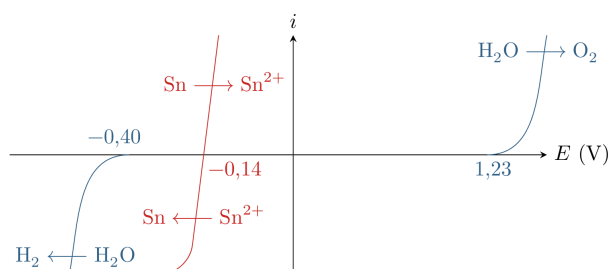
$$E_{\text{éq}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06\text{pH} = 0 \text{ V}.$$

Il faut retrancher le surpotentiel cathodique $\eta_c = -0,40 \text{ V}$ pour tracer la courbe courant-potential correspondante.

On a aussi

$$E_{\text{éq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} = 1,23 \text{ V}.$$

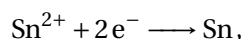
On trace les courbes courant-potential :



3. À l'anode, on observe l'oxydation correspond à la courbe démarrant au potentiel le plus bas, c'est-à-dire ici celle de l'étain comme attendu. La courbe ne présente pas de palier de diffusion (le réactif est le métal de l'électrode).

À la cathode, on observe la réduction correspondant à la courbe démarrant au potentiel le plus bas, c'est-à-dire ici celle de l'étain. La courbe présente un palier de diffusion (le réactif est un soluté). Si la tension est suffisamment importante, on pourra commencer à observer en plus la réduction de l'eau, avec un dégagement de H_2 gazeux.

4. D'après



pour n moles d'étain formées, on a $2n$ moles d'électrons échangées, soit une charge

$$Q = 2n\mathcal{F} = I\Delta t.$$

La masse d'étain formée est alors

$$m = nM = \frac{I\Delta t}{2\mathcal{F}}M = \frac{1 \times 5 \times 60}{2 \times 96500} \times 0,118$$

soit $m = 0,183 \text{ g}$.

5. L'énergie consommée vaut

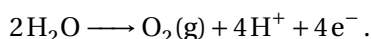
$$\mathcal{E} = IU\Delta t = 900 \text{ J}.$$

3 — Préparation du zinc

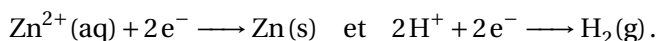
1. Les espèces électroactives sont :

- les ions Zn^{2+} (oxydant) ;
- l'eau H_2O (oxydant et réducteur).

À l'anode, on a une oxydation possible :



À la cathode, on a deux réductions possibles :



2. Les courbes intensité-potentiel permettent d'étudier la **cinétique** des réactions.

3. On calcule les potentiels d'équilibre des couples en jeu.

En l'absence d'information sur la concentration en ions zinc, on considère

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

Pour O_2/H_2O , on a à $pH = 0$:

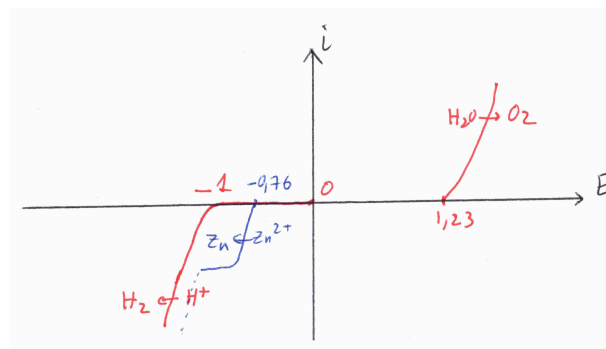
$$E_{\text{éq}}(O_2/H_2O) = E^\circ(O_2/H_2O) - 0,06pH = 1,23 \text{ V}.$$

Pour H_2O/H_2 , on a à $pH = 0$:

$$E_{\text{éq}}(H_2O/H_2) = E^\circ(H_2O/H_2) - 0,06pH = 0 \text{ V}.$$

Il faut retrancher le surpotentiel cathodique $\eta_c = -1 \text{ V}$ pour tracer la courbe courant-potentiel correspondante.

On trace l'allure des courbes courant-potentiel :



À l'anode, on observe l'oxydation de H_2O (seule oxydation envisageable).

À la cathode, on observe la réduction correspondant à la courbe démarrant au potentiel le plus bas, c'est-à-dire ici celle de Zn^{2+} .

Le choix d'une cathode en aluminium permet d'obtenir la réduction des ions zinc, car le surpotentiel élevé de H^+/H_2 « repousse » sa courbe au-delà de celle de Zn^{2+}/Zn .

4. À l'anode, le réactif est le solvant H_2O , qui n'est pas limitant : pas de courant limite de diffusion.

À la cathode, on peut observer un palier si $[Zn^{2+}]$ est faible.

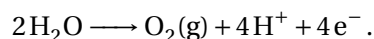
5. Si on applique une tension trop importante, on observe de plus $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ à la cathode comme réaction parasite.

4 — Préparation de l'aluminium

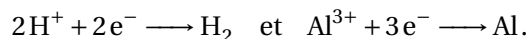
1. Les espèces électroactives en présence sont :

- les ions Al^{3+} (oxydant) ;
- l'eau H_2O (oxydant et réducteur).

La seule oxydation pouvant se dérouler à l'anode est

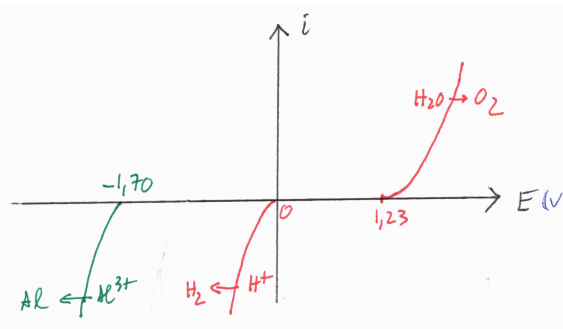


Les réductions pouvant être observées à la cathode sont

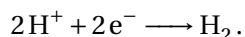


Le couple mis en jeu à l'anode a le potentiel standard le plus élevé : il s'agit du pôle \oplus .

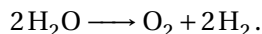
En supposant les couples rapides, l'allure des courbes courant-potentiel est la suivante :



La réduction observée à la cathode est celle dont la courbe débute au potentiel le plus élevé, soit



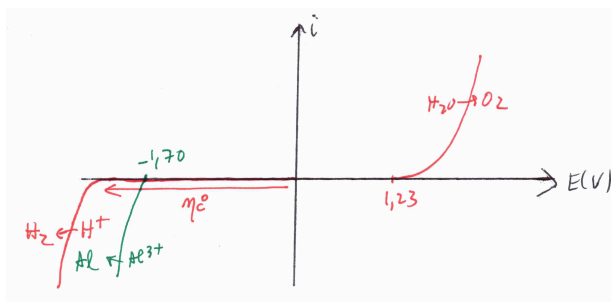
La réaction globale est alors l'électrolyse de l'eau



La tension minimale à appliquer est

$$U_{\min} = 1,23 \text{ V}.$$

2. On pourra obtenir de l'aluminium si le couple H^+/H_2 sur Al un surpotentiel η_c suffisamment élevé pour que sa courbe passe « derrière » celle de Al^{3+}/Al :



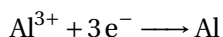
La tension minimale théorique à appliquer vaut alors

$$U_{\min} = 1,23 - (-1,70) = 2,93 \text{ V}.$$

3. La charge circulant dans l'électrolyseur pendant Δt est

$$Q = I\Delta t = n(e^-)F$$

où $n(e^-)$ est la quantité (en moles) l'électrons échangés. D'après la stœchiométrie



la quantité d'aluminium formé est

$$n(\text{Al}) = \frac{n(e^-)}{3} = \frac{I\Delta t}{3F} = \frac{200 \times 10^3 \times 24 \times 3600}{3 \times 96500}$$

soit $n(\text{Al}) = 59,7 \times 10^3 \text{ mol}$. La masse correspondante est

$$m(\text{Al}) = n(\text{Al})M(\text{Al}) = 1,61 \times 10^3 \text{ kg}.$$

En tenant compte des surtensions et de la chute ohmique, la tension à appliquer aux bornes de la cellule est

$$U = 2,93 + 0,9 - (-0,2) + 5 = 9,0 \text{ V}.$$

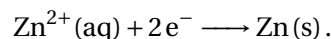
L'énergie nécessaire vaut alors

$$\mathcal{E} = UI\Delta t = 9,0 \times 200 \times 10^3 \times 24 \times 3600$$

soit $\mathcal{E} = 160 \times 10^9 \text{ J}$.

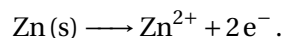
5 — Traitement anti-corrosion

1. Sur la pièce de fer, on veut déposer de zinc selon la réaction



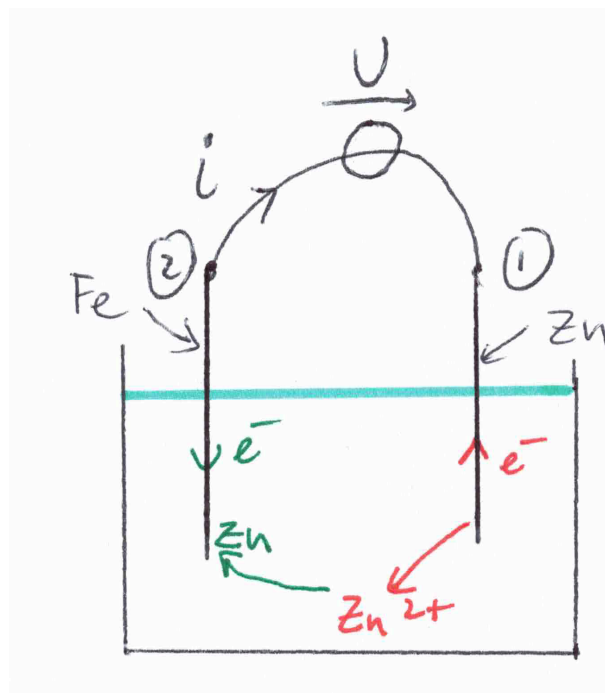
Cette électrode est donc la cathode.

L'électrode de zinc va fournir des ions Zn^{2+} selon la réaction

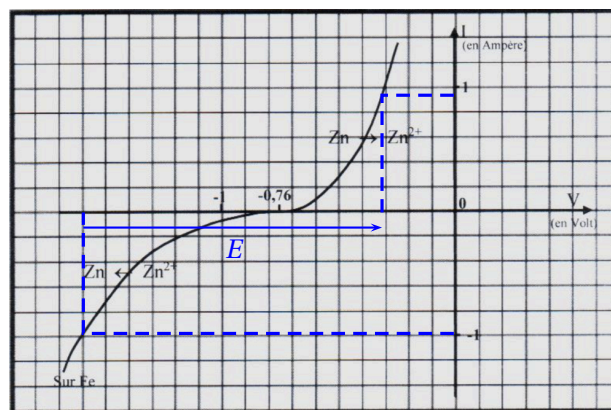


D'après les courbes courant-potential fournies, on voit que le potentiel de l'oxydation anodique est supérieur à celui de la réduction cathodique.

L'électrode ① de zinc est donc le pôle \oplus tandis que l'électrode ② de fer est le pôle \ominus .



2. On lit la tension ΔE correspond à $i_a = -i_c = 1,0 \text{ A}$ sur les courbes courant-potential :



On trouve $E = 1,3 \text{ V}$.

En prenant en compte la chute de tension ohmique, on a

$$U = E + Ri$$

soit $U = 6,3 \text{ V}$.

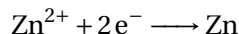
3. On veut former une couche de zinc d'épaisseur e sur la surface latérale $S = 2\pi aL$, soit un volume $2\pi aLe$ (l'épaisseur est très faible), donc une masse de zinc

$$m = \mu 2\pi aLe.$$

La charge traversant le système pendant Δt est

$$Q = I\Delta t = n(e^-)F,$$

le nombre d'électrons échangés (en moles) étant relié à la quantité de zinc formé selon



par $n(e^-) = 2n(\text{Zn})$. On a donc

$$n(\text{Zn}) = \frac{I\Delta t}{2F}.$$

Avec $m = n(\text{Zn})M(\text{Zn})$, on obtient

$$\Delta t = \frac{2F\mu 2\pi aLeF}{iM(\text{Zn})}.$$

On calcule

$$\Delta t = 1324 \text{ s} = 22 \text{ min.}$$

4. À pH = 5, le potentiel Nernstien pour le couple H^+/H_2 est $E = -0,06\text{pH} = -0,3 \text{ V}$.

Avec la surtension cathodique $\eta_c^\circ = -0,65 \text{ V}$, la réaction a lieu pour un potentiel inférieur à

$$E + \eta_c^\circ = -0,95 \text{ V},$$

donc légèrement plus « à gauche » de celle de la réaction de réduction des ions zinc souhaitée.

À l'intensité choisie, le potentiel de la cathode est de $-1,6 \text{ V}$; la réduction de l'eau se produit donc aussi à la cathode, diminuant le rendement faradique de l'opération.

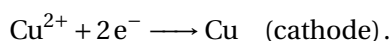
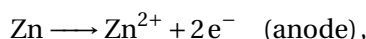
6 — Pile Daniell en fonctionnement

1. Compartiment ① : $E_1 = -0,76 + 0,03 \log 0,1 = -0,79 \text{ V}$.

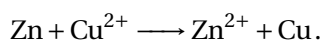
Compartiment ② : $E_2 = 0,34 + 0,03 \log 0,1 = 0,31 \text{ V}$.

Le f.é.m. est alors $U_0 = E_2 - E_1$ soit $U_0 = 1,10 \text{ V}$.

2. Réactions dans les électrodes :



Réaction de fonctionnement :



Le volume de l'électrode est $V = 6,3 \text{ cm}^3$, soit $m(\text{Zn}) = 44,9 \text{ g}$ et $n(\text{Zn}) = 0,686 \text{ mol}$.

Dans la solution, on a initialement $n(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}$.

Le réactif limitant est Cu^{2+} . Au premier ordre on a donc l'avancement en fin de réaction $\xi_f = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(\text{Zn}^{2+}) = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$, soit $[\text{Zn}^{2+}]_f = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La quantité d'électrons échangés est

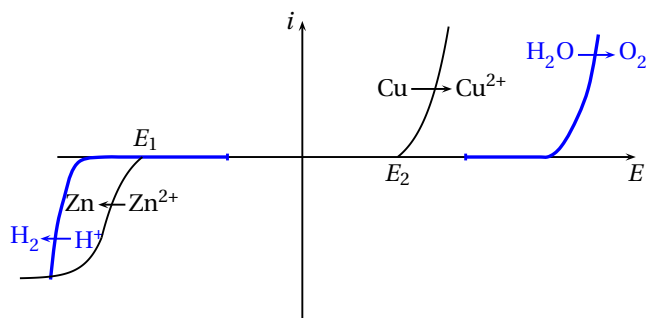
$$n(e^-) = 2\xi_f = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

soit une charge

$$Q = 2\xi_f F = 1930 \text{ C} = \frac{1930}{3600} = 0,54 \text{ A} \cdot \text{h}.$$

Capacité de la pile : $Q = 540 \text{ mA} \cdot \text{h}$.

3. On représente les courbes intensité-potential relatives à la recharge : réduction de Zn^{2+} et oxydation de Cu.



À l'anode, il faut de plus envisager l'oxydation de l'eau selon $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$.

Le potentiel d'équilibre est $E = 1,23 - 0,06 \times 5 = 0,93 \text{ V}$; on ajoute la surtension anodique, soit $0,93 + 0,50 = 1,43 \text{ V}$.

À la cathode, il faut aussi envisager la réduction de l'eau selon $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$.

Le potentiel d'équilibre est $E = 0 - 0,06 \times 5 = -0,30 \text{ V}$; on ajoute la surtension cathodique, soit $-0,30 - 0,80 = -1,10 \text{ V}$.

Grâce à la surtension cathodique qui déplace au-delà de la courbe de réduction de Zn^{2+} la courbe de réduction de l'eau, on peut recharger la pile Daniell.

Il faut appliquer une tension supérieure à la f.é.m. à vide, mais pas trop importante, sinon le palier de diffusion cathodique permet d'observer la réduction de l'eau avec dégagement de H_2 : on recharge toujours la pile, mais avec un rendement faradique moindre et avec dégagement d'un gaz explosif.