

TD d'électrochimie n° 4

Électrolyse

1 — 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'oxydo-réduction 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 Sn(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°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-potential 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.

2 — Préparation du zinc

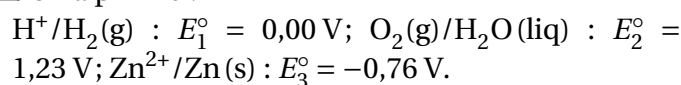
Le zinc est préparé industriellement par dépôt électrolytique du métal sur une cathode en aluminium à partir d'une solution aqueuse de sulfate de zinc (II) et d'acide sulfurique. L'anode est une électrode de plomb recouverte d'oxyde de plomb $\text{PbO}_2(\text{s})$. On considérera que l'ion sulfate n'intervient dans aucune réaction d'oxydoréduction 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-potential?
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-potential 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 $\text{pH} = 0$:



3 — 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 : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (potentiel standard $1,23 \text{ V}$) et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$.

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 appuiera 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?

4 — Dépôt d'une couche de nickel

On cherche à déposer par électrolyse une couche de nickel sur une pièce en fer, notée P_{Fe} dans la suite. On dispose d'un générateur, d'une cuve contenant une solution aqueuse de sulfate de nickel de concentration $c = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 5$ et d'une électrode inerte en platine (notée Pt), l'autre électrode étant P_{Fe} .

Les ions sulfates sont inertes.

On donne $M_{Ni} = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

| Couple rédox | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ | $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{s})$ | $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ | $\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^+(\text{aq})$ | $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ |
|------------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|
| E° à $\text{pH} = 0$ (en V) | 1,23 | 0,00 | -0,23 | -0,76 | 0 | 0,77 |

1. Faire un schéma de principe du montage en précisant à quels pôles du générateur sont connectées les électrodes P_{Fe} et Pt.

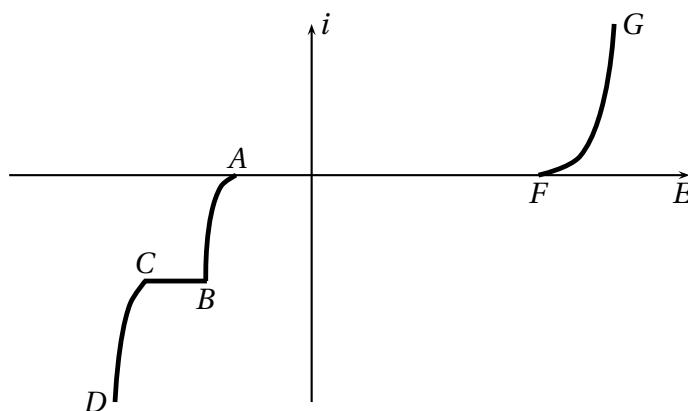
2.a) Prévoir les réactions possibles à chacune des électrodes.

2.b) On réalise l'électrolyse avec un courant électrique d'intensité $I = 2 \text{ A}$. Prévoir la masse de nickel déposée en une heure.

2.c) En fait, on récupère seulement 1,95 g de nickel en une heure. Expliquer.

3. Dessiner l'allure des courbes intensité-potentiel théoriques à $\text{pH} = 5$ (préciser quelques valeurs numériques en prenant l'activité des espèces gazeuses égale à 1).

4. La courbe intensité-potentiel expérimentale est tracée ci après.



On donne $E(A) = -0,33 \text{ V}$, $E(F) = 1,53 \text{ V}$, $i(B) = -1,7 \text{ A}$; la surtension de H^+ sur le fer vaut $-0,4 \text{ V}$.

4.a) Évaluer les surtensions anodique et cathodique en expliquant leur origine.

4.b) Préciser les réactions sur AB, CD et FG.

4.c) Interpréter la portion BC.

4.d) Expliquer comment déterminer la tension permettant l'électrolyse avec $i = 2 \text{ A}$.

5 — Utilisation du chlorure d'ammonium

Données

Les applications numériques seront réalisées avec les valeurs approchées suivantes :

$$\ln 10 \approx 2,3; \quad \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V} \quad \text{à } 298 \text{ K}.$$

Potentils standard à $\text{pH} = 0$ et à 298 K en V :

| $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ | $\text{H}_2(\text{g})/\text{H}^+(\text{aq})$ | $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ |
|---|--|---|
| -0,76 | 0 | 0,77 |

| $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$ |
|--|---|
| 0,97 | 1,23 |

Données à 298 K , avec $\text{p}K = -\log_{10} K$:

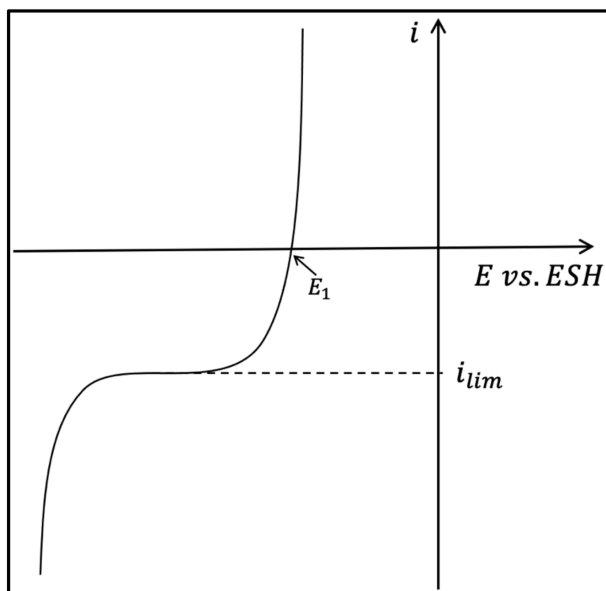
- produit de solubilité de $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$: $\text{p}K_s = 17$;
- produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14$.

Le chlorure d'ammonium, de formule NH_4Cl , est un solide constitué d'ions NH_4^+ et Cl^- .

Il peut être utilisé comme « sel de fond » en électrochimie. On se place à la température de travail de 298 K .

On note (S) une solution de sulfate de zinc (II) (Zn^{2+} , SO_4^{2-})(aq) à $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et de chlorure d'ammonium, acidifié par de l'acide sulfurique.

La figure suivante représente la courbe courant-potentiel enregistrée pour la solution (S) sur une électrode de zinc. Les ions SO_4^{2-} , NH_4^+ et Cl^- sont électro-inactifs.



1. Écrire l'inégalité impliquant les concentrations $[Zn^{2+}]$ et $[HO^-]$ dans la solution (S) pour que l'on n'ait pas formation du précipité $Zn(OH)_2(s)$. En déduire que le pH de la solution (S) doit alors être inférieur à une valeur que l'on calculera. On supposera cette condition sur le pH vérifiée pour le reste du sujet.

2. Reproduire la courbe de la figure sur la copie et indiquer les processus se déroulant sur chaque section.

3. Calculer la valeur attendue pour le potentiel E_1 , défini sur la figure.

4. Indiquer deux grandeurs auxquelles i_{lim} , défini sur la figure, est proportionnel.

5. Indiquer pourquoi la courbe n'admet pas de palier de courant pour $i > 0$.

On souhaite utiliser la solution (S) pour déposer du zinc ultra-pur sur une électrode de zinc par électrolyse en utilisant également une électrode de carbone graphite.

6. Écrire la réaction électrochimique se déroulant sur l'électrode de zinc et indiquer, en justifiant, si cette dernière joue le rôle d'anode ou de cathode.

7. Schématiser le montage d'électrolyse en indiquant sans ambiguïté les branchements du générateur et le déplacement des électrons.

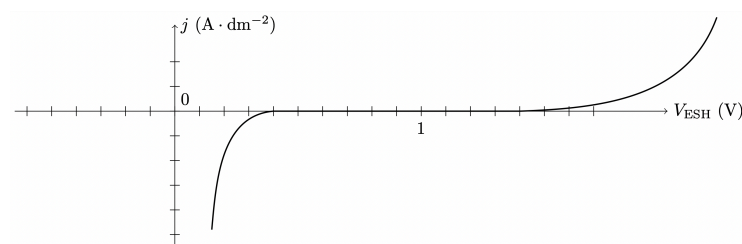
8. Établir l'expression de la masse m_{Zn} de zinc théoriquement déposée sur l'électrode en fonction de la masse molaire du zinc M_{Zn} , de l'intensité I du courant constant utilisé, de la durée de l'électrolyse Δt et de la constante de Faraday F .

9. En réalité, la masse obtenue expérimentalement est inférieure à celle précédemment calculée car le rendement faradique est strictement inférieur à 1. En augmentant la tension d'électrolyse, le rendement faradique diminue. Expliquer.

10. Indiquer l'intérêt d'utiliser du chlorure d'ammonium comme « sel de fond » lors de cette électrolyse.

6 — Préparation du cuivre

On dispose d'une solution molaire ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) et d'acide sulfurique ($\text{pH} = 0$) à partir de laquelle on veut former du cuivre métal par électrolyse. On utilise une anode en platine et une cathode en cuivre très pur sur laquelle le cuivre se dépose. On donne la courbe intensité-potential enregistrée :



1. Faire l'inventaire des réactions d'oxydation ou de réduction pouvant avoir lieu aux électrodes.

Quelles réactions observe-t-on ?

Le couple mis en jeu à la cathode est-il lent ou rapide ?

2. Si l'on augmente la tension, on voit apparaître un palier sur l'une des deux courbes : laquelle ? Pourquoi un tel palier n'est pas observé sur l'autre courbe ?

3. Déterminer la tension théorique de fonctionnement $(V_a - V_c)_{i=0}$. On prendra $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$.

4. En réalité, pour une densité de courant de $130 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, compte tenu des phénomènes de surtension et de chute ohmique dans l'électrolyseur, la tension à appliquer est de 2,44 V.

Déterminer l'énergie la charge Q échangée pendant l'électrolyse et en déduire l'énergie W nécessaire pour déposer $m = 1 \text{ kg}$ de cuivre pur. Faire l'application numérique pour W .

Données

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On donne $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ à 25°C

Masse molaire du cuivre $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard à 298 K par rapport à l'ESH :

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

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

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

$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,00 \text{ V}$