

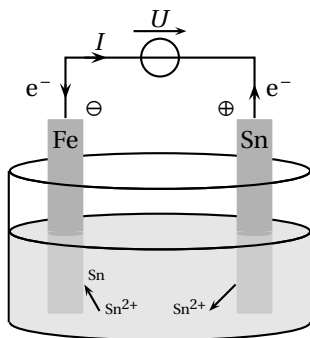
TD d'électrochimie n° 4

Électrolyse — solution

1 — 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).

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

À pH = 0, on a

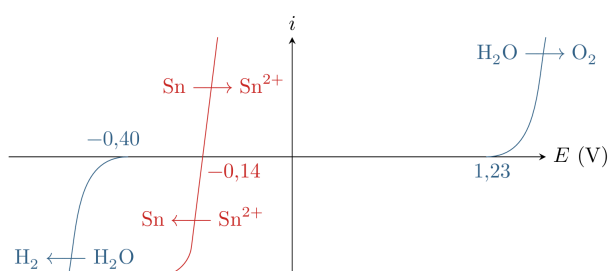
$$E_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06\text{pH} = 0 \text{ V.}$$

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

On a aussi

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

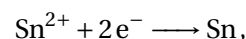
On trace les courbes courant-potential :



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

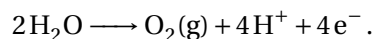
$$\mathcal{E} = IU\Delta t = 900 \text{ J.}$$

2 — Préparation du zinc

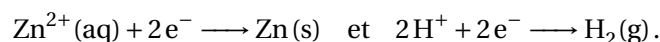
1. Les espèces électroactives sont :

- 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-potential 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

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

Pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, on a à pH = 0 :

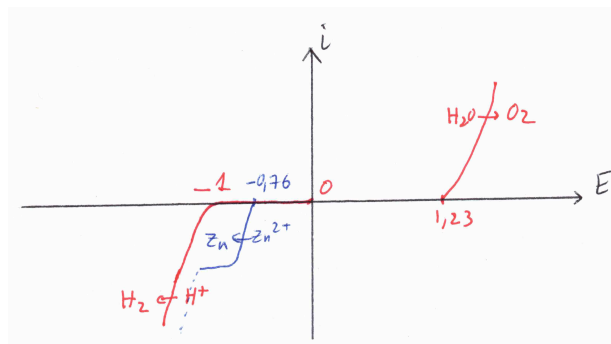
$$E_{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} = 1,23 \text{ V.}$$

Pour $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, on a à $\text{pH} = 0$:

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

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

On trace l'allure des courbes courant-potential :



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 $[\text{Zn}^{2+}]$ est faible.

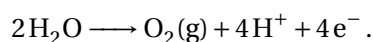
5. Si on applique une tension trop importante, on observe de plus $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$ à la cathode comme réaction parasite.

3 — Préparation de l'aluminium

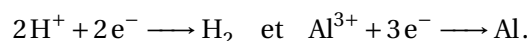
1. Les espèces électroactives en présence sont :

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

La seule oxydation pouvant se dérouler à l'anode est

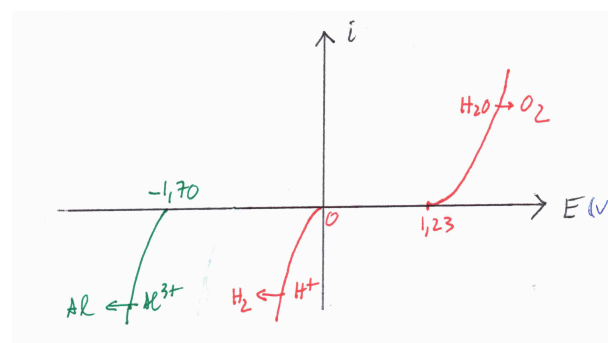


Les réductions pouvant être observées à la cathode sont

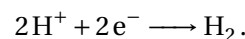


Le couple mis en jeu à l'anode a le potentiel standard le plus élevé : il s'agit du pôle \oplus .

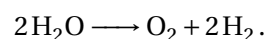
En supposant les couples rapides, l'allure des courbes courant-potential est la suivante :



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



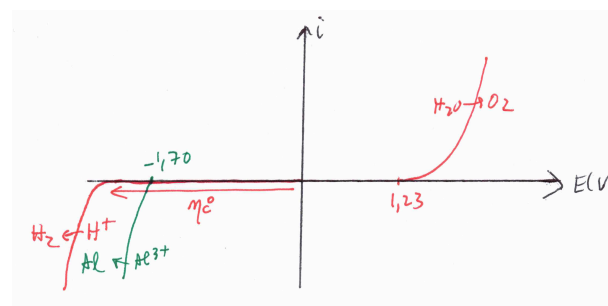
La réaction globale est alors l'électrolyse de l'eau



La tension minimale à appliquer est

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

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 :



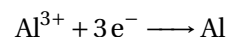
La tension minimale théorique à appliquer vaut alors

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

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

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

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



la quantité d'aluminium formé est

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

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

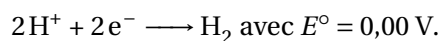
$$\mathcal{E} = UI\Delta t = 9,0 \times 200 \times 10^3 \times 24 \times 3600$$

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

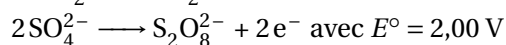
6 — Préparation du cuivre

1. Les espèces en jeu sont H_2O , Cu^{2+} , Cu et SO_4^{2-} . Réactions possibles aux électrodes :

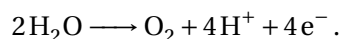
cathode $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ avec $E^\circ = 0,34 \text{ V}$



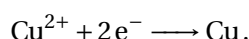
anode $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ avec $E^\circ = 1,23 \text{ V}$



Au niveau de l'anode, on observe l'oxydation de l'eau (l'oxydation des ions sulfates est impossible, car hors du domaine d'électroactivité du solvant), soit



Au niveau de la cathode, on observe la réduction des ions cuivre, soit



Le potentiel d'équilibre à la cathode est

$$E = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 \text{ V}.$$

D'après la courbe intensité-potentiel, il n'y a pas de sur-tension : le système est rapide à la cathode.

2. Palier de diffusion à la cathode; pas à l'anode car c'est le solvant le réactif.

3. On a déjà calculé $E_{c,i=0} = 0,34 \text{ V}$.

À l'anode, on a

$$E_{a,i=0} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log(P(\text{O}_2)[\text{H}^+]^4) = 1,23 \text{ V}.$$

On en déduit $(V_a - V_c)_{i=0} = 1,23 - 0,34 = 0,89 \text{ V}$.

4. Une masse m de cuivre correspond à un nombre d'atomes formés $n_{\text{Cu}} = \frac{m}{M_{\text{Cu}}} N_A$. Compte tenu de la stœchiométrie des réactions d'électrolyse, le nombre d'électrons échangés est $n_{e^-} = \frac{2m}{M_{\text{Cu}}} N_A$, soit une charge

$$Q = en_{e^-} = \frac{2m}{M_{\text{Cu}}} F.$$

L'énergie nécessaire, en notant T la durée de l'opération, est $W = PT = UIT = UQ = \frac{2m}{M_{\text{Cu}}} FU$.

On calcule $W = \frac{2}{63,5 \times 10^{-3}} \times 96500 \times 2,44$ soit

$$W = 7,4 \text{ MJ}.$$