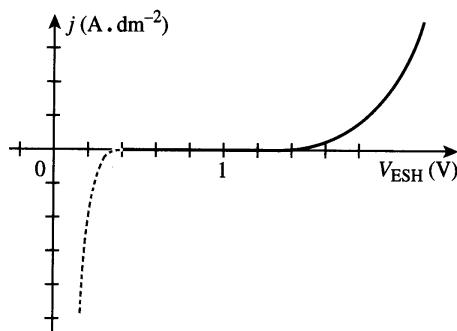
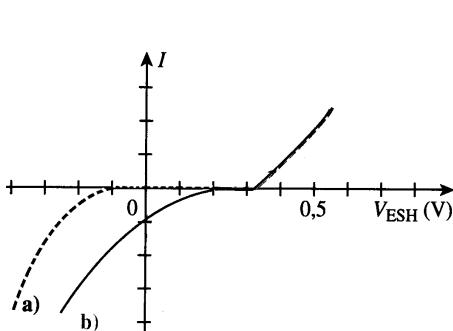


T.D. χ_7 : Applications de l'électrochimie

Exercice 1 Conditions de la production du cuivre par électrolyse

La solution de sulfate de cuivre et d'acide sulfurique, obtenue par lessivage du minerai, subit, après purification, une électrolyse pour laquelle l'anode est en plomb et la cathode en cuivre.



- Les courbes de la première figure sont obtenues avec une électrode de cuivre. Le cas a) est relatif à une solution molaire d'acide sulfurique et le cas b) à une solution molaire de sulfate de cuivre. Donner les réactions électrochimiques mises en jeu.
- La courbe de la deuxième figure est une courbe intensité-potentiel enregistrée au cours de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à 1 mol.L⁻¹ et d'acide sulfurique (pH = 0) ; la cathode est en cuivre et l'anode en plomb passivé. Commenter brièvement cette figure et l'utiliser pour prévoir les résultats de l'électrolyse.
- Déterminer la valeur théorique $(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I=0}$. On donne $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$. Pour une densité de courant de 130 A.m^{-2} , les surtensions anodique et cathodique sont respectivement de $0,60 \text{ V}$ et de $-0,05 \text{ V}$ tandis que la chute ohmique aux bornes de la cellule est de $0,90 \text{ V}$. Sachant que le rendement faradique est voisin de $0,85$, déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour déposer 1 kg de cuivre ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$).

Exercice 2 Préparation du difluor

Le difluor est produit par électrolyse du fluorure d'hydrogène anhydre additionné de fluorure de potassium (la composition de cet électrolyte liquide est voisine de 2 HF.KF). La température est comprise entre 80°C et 100°C . Les anodes sont en carbone et les cathodes en acier spécial.

On donne $E^\circ(\text{F}_{2(g)}/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$.

- Écrire les demi-équations redox à l'anode et à la cathode puis la réaction globale de décomposition de HF. Exprimer, en fonction des potentiels chimiques des espèces mises en jeu, l'enthalpie libre $\Delta_f G$ de la réaction de décomposition d'une mole de HF.
- L'atmosphère qui surmonte chaque compartiment de la cellule d'électrolyse comporte, outre le gaz dégagé (difluor ou dihydrogène selon le compartiment), de la vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte.
 - Écrire la condition d'équilibre liquide-vapeur relative à HF.
 - En déduire l'expression de $\Delta_f G$ en fonction de la température T, des pressions partielles p_{HF} , p_{F_2} , p_{H_2} des gaz présents, ainsi que de $\Delta_f G^\circ(\text{HF})$, enthalpie libre standard de formation de HF gazeux.
- Sachant que, en kJ.mol^{-1} , $\Delta_f G^\circ(\text{HF}) = -270,90 - 6,49 \cdot 10^{-3}(T - 300)$ pour $300 < T < 600 \text{ K}$ et que la pression de vapeur de HF en équilibre avec l'électrolyte vaut $p_{\text{HF}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ à 85°C , calculer à cette température la tension thermodynamique de décomposition de HF, notée $E_{358}(\text{HF})$. On admettra que dans chaque compartiment, les gaz se dégagent sous une pression totale p égale à 1 atm.
- Pourquoi doit-on ajouter du fluorure de potassium dans l'électrolyte ?
- Expliquer pourquoi la préparation du difluor par électrolyse d'une solution aqueuse de fluorure de potassium n'est pas possible.

Exercice 3 Passivation du métal aluminium

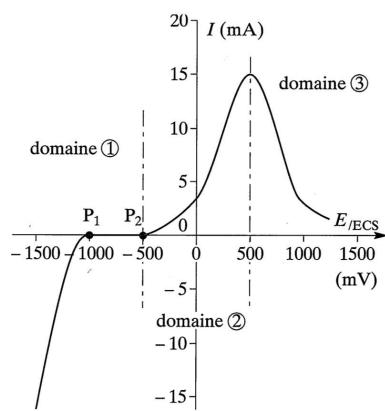
Au contact de l'air, le métal aluminium se couvre spontanément d'une couche d'oxyde d'aluminium (III) qui le protège d'une attaque ultérieure. Pour améliorer cette protection, provoque la croissance de la couche d'oxyde par électrolyse. On donne la masse volumique de l'oxyde d'aluminium (III) : $3,16 \text{ g.cm}^{-3}$. La masse molaire de l'aluminium est 27 g.mol^{-1} .

- Quelle est la formule de l'oxyde d'aluminium (III) ? En déduire l'équation de la réaction électrochimique d'obtention de l'oxyde.
- Pour réaliser l'opération, on immerge, dans une solution concentrée d'acide sulfurique, la plaque d'aluminium et une électrode inattaquable, puis on applique une d.d.p. suffisante pour maintenir une densité de courant de 1 A.dm^{-2} . Quelle est l'épaisseur de la couche d'alumine obtenue après 10 min d'électrolyse ?
- On lit dans un manuel : « Avec une densité de courant de 150 A.m^{-2} , la couche d'oxyde atteint $10 \mu\text{m}$ en 30 min ». Ce résultat est-il en accord avec l'étude théorique précédente ? Sinon, quelle explication peut-on proposer ?

Exercice 4 Courbe $I = f(V)$ pour une électrode d'étain

La figure ci-contre représente l'allure d'une courbe intensité-potentiel enregistrée avec une électrode d'étain comme électrode de travail et, comme électrolyte, une solution d'acide sulfurique à $0,10 \text{ mmol.L}^{-1}$.

- Faire un schéma du montage et préciser la nature de chacune des électrodes utilisées.
- Écrire et classer toutes les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus.
- Sur la figure sont mis en évidence trois domaines (notés domaines ①, ② et ③). Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent ces différents domaines. Redonner, à chacun de ces domaines, son nom : corrosion, passivité, immunité.
- Cette courbe met-elle en évidence le phénomène de surtension ? Donner un ordre de grandeur des surtensions ainsi observées.



Données : On travaille à température ambiante avec $RT\ln 10/F = 0,06 \text{ V}$. En solution aqueuse, les ions HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas électroactifs pour la réduction. Potentiels standard : $E^0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(g)) = 0,00 \text{ V}$; $E^0(\text{O}_2(g)/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,13 \text{ V}$; $E^0(\text{SnO}_2/\text{Sn}) = -0,11 \text{ V}$. Le potentiel de l'électrode au calomel saturé en KCl est $E_{ECS} = 0,245 \text{ V}$. $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

Exercice 5 Anodisation de l'aluminium

L'anodisation de l'aluminium est une opération qui, par le moyen d'un processus électrolytique, substitute à la couche d'alumine qui recouvre naturellement l'aluminium, une couche d'alumine environ 300 fois plus épaisse (donc plus résistante à l'abrasion), facile à colorer (ce qui a un grand intérêt pour le bâtiment, la décoration, etc.).

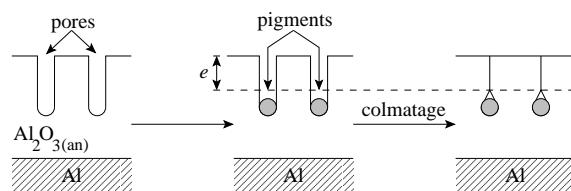
1. Principe de l'anodisation

On remplit une cuve avec de l'eau rendue conductrice par addition d'un sel indifférent puis, dans cet électrolyte, on dispose deux électrodes inattaquables que l'on relie aux pôles d'une source de courant continu. On observe un dégagement gazeux à chacune des électrodes.

- Quels sont les produits obtenus par électrolyse à l'anode et à la cathode ?
- Si maintenant, on remplace l'anode inattaquable par une anode en aluminium, on n'observe plus de dégagement gazeux à l'anode, mais la formation d'une couche d'alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an})$). Après fermeture du circuit électrique, l'intensité du courant d'électrolyse diminue rapidement et s'annule au bout de quelques instants. Comment peut-on expliquer simplement ce phénomène ?
- L'anodisation est effectuée le plus souvent en milieu acide sulfurique. En présence de quels phénomènes antagonistes se trouve-t-on alors ? À quels résultats peut-on parvenir suivant les conditions d'électrolyse ?

2. Structure de la couche d'alumine : coloration et colmatage

La couche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an})$ obtenue en milieu acide sulfurique a une structure poreuse (voir figure). L'existence de pores est avantageuse car elle permet la coloration de la couche d'alumine qui est naturellement transparente et incolore en raison de sa faible épaisseur (10 à 20 μm). Pour cela, il suffit de déposer au fond des pores des pigments colorés puis de colmater l'entrée des pores pour assurer une bonne stabilité de l'ensemble (voir figure du colmatage).



- Sachant que l'on a environ 8.10^{14} pores. m^{-2} et que les pores peuvent être grossièrement assimilés à des cylindres ayant un diamètre de 12 nm, calculer la porosité P de la partie externe d'épaisseur e de la couche d'alumine après anodisation ($P = \text{volume occupé par les pores/volume total, pour une fraction de couche}$).
- Quel traitement simple et peu onéreux peut-on imaginer en vue de réaliser le colmatage des pores ?

Données :

- Les masses volumiques respectives de l'alumine anhydre ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an})$) et de la böhmite ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{an}), \text{H}_2\text{O}$) sont, en kg.m^{-3} : $3,7.10^3$ et $3,01.10^3$.
- La réaction d'hydratation de l'alumine anhydre à 100°C par une molécule d'eau pour donner la böhmite permet une vitesse de transformation en épaisseur de $5.10^{-7} \text{ m.min}^{-1}$.

Exercice 6 Réaction du magnésium

- Une lame de magnésium, décapée, est plongée dans une eau désaérée. Montrer que le système peut être le siège d'une réaction. Calculer sa constante d'équilibre en tenant compte des espèces majoritaires dans ces conditions et sachant que $E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37 \text{ V}$.
- Interprétez la série d'observations suivantes en représentant les courbes intensité-potentiel des différents systèmes :
 - en réalité, aucune réaction n'est perceptible ;
 - on répète l'opération en remplaçant l'eau par une solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on observe alors un dégagement gazeux ;
 - on touche alors la lame de magnésium avec une lame de fer et l'on observe un abondant dégagement gazeux sur la lame de fer (préciser dans ce cas la circulation des porteurs de charge).
- Déduire de ce qui précède une application du magnésium à la lutte contre la corrosion.

Exercice 7 Utilisation de l'hydrazine

- Donner les formules de LEWIS des molécules d'ammoniac (NH_3) et d'hydrazine (N_2H_4). Quels sont les degrés d'oxydation de l'azote dans ces molécules ? En déduire les propriétés oxydoréductrices de ces deux substances.
- L'hydrazine est une dibase liquide, soluble dans l'eau.
 - Indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces en fonction du pH.
 - Écrire les réactions d'oxydation en diazote dans les différents domaines de prédominance. En déduire, dans chaque domaine, l'expression du potentiel standard apparent E^* correspondant, en fonction du pH (les valeurs de E^* sont établies pour $p_{\text{N}_2} = 1 \text{ bar}$ et une concentration de l'espèce prédominant dans chaque domaine de pH égale à 1 mol.L^{-1}).
 - À l'aide des résultats précédents, tracer le diagramme $E^* = f(\text{pH})$ de l'hydrazine en précisant les espèces majoritaires dans chaque région du diagramme. Ajouter la droite $E^* = f(\text{pH})$ correspondant au potentiel apparent d'oxydation de l'eau.
- Dans les eaux des circuits de chaudière, une des principales causes de corrosion des canalisations et des réservoirs en acier est la présence de dioxygène dissous dans l'eau. Un des remèdes utilisés consiste à ajouter un peu d'hydrazine dans l'eau du circuit de la chaudière avant de le fermer.
 - Expliquer la validité de cette méthode et la justifier.
 - La solubilité du dioxygène dans l'eau est donnée par la loi de HENRY : $p_{\text{O}_2} = k x_{\text{O}_2}$, où p_{O_2} représente la pression partielle du dioxygène, x_{O_2} sa fraction molaire et k une constante égale à $4,34 \cdot 10^4 \text{ bar à } 298 \text{ K}$. Déterminer la masse de dioxygène dissous dans 100 litres d'eau à 25°C et abandonnés, à cette température, à l'air à la pression atmosphérique.
 - Déduire le volume d'hydrazine liquide minimum nécessaire pour traiter efficacement les 100 litres d'eau avant de les introduire dans le circuit.

Données :

- Masses volumiques respectives de l'ammoniac et de l'hydrazine liquides en g.cm^{-3} : 1,00 et 1,01.
- Propriétés acido-basiques de l'hydrazine en solution aqueuse : pour $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}/\text{N}_2\text{H}_5^+$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 0,3$ et, pour $\text{N}_2\text{H}_5^+/\text{N}_2\text{H}_4$, $\text{pK}_{\text{a}1} = 7,9$.
- $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0,20 \text{ V}$ (extrapolée à pH nul).

Exercice 8 Accumulateur cadmium-nickel

On se propose d'étudier, du point de vue thermodynamique, le fonctionnement d'un accumulateur nickel-cadmium utilisant de l'oxyde de nickel Ni_2O_3 . Cet accumulateur est assimilé à une pile électrochimique réversible.

- On considère une solution à 10 mmol.L^{-1} en ions Cd^{2+} .
 - Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Cd}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.
 - Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_1 du couple $\text{Cd}(\text{II})/\text{Cd}(0)$.
 - Sur un diagramme, représenter les variations $E_1 = f(\text{pH})$.
- On considère une solution à 10 mmol.L^{-1} en ions Ni^{2+} .
 - Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de cette solution.
 - Exprimer, en fonction du pH, le potentiel E_2 correspondant aux couples $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+}$ ou $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}(\text{OH})_2$.
 - Sur le diagramme précédent, représenter les variations $E_2 = f(\text{pH})$.
- Un accumulateur nickel-cadmium est constitué d'une électrode de cadmium (électrode 1), d'une solution aqueuse de potasse concentrée et d'une électrode métallique inerte, recouverte d'un dépôt de Ni_2O_3 (électrode 2).
 - Quelle est la borne positive de l'accumulateur ? Écrire les réactions d'électrodes et la réaction globale qui se produisent lorsque l'accumulateur débite.
 - Montrer que la f.e.m. est indépendante de la concentration en électrolyte et calculer sa valeur à 25°C .
 - Placer, sur un même diagramme intensité-potentiel, les courbes correspondant aux deux électrodes. Comparer la tension de fonctionnement et la f.e.m. et commenter.
- a. Comment recharge-t-on un tel accumulateur ? Quelles réactions se produisent ? En utilisant les courbes $I(V)$, comparer la f.e.m. et la d.d.p. nécessaire pour obtenir une intensité I .
b. Sachant que l'accumulateur est scellé, existe-t-il une limite de tension à imposer lors de la recharge ? Pourquoi ?

Données :

- Potentiels standard des couples redox $E^\circ (\text{V})$:

$$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : -0,25 ; \text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+} : +1,74 ; \text{Cd}^{2+}/\text{Cd} : -0,40 ; \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : +1,23.$$
- Produits de solubilité :

$$\text{Cd}(\text{OH})_2 : K_{\text{s}1} = 10^{-14} ; \text{Ni}(\text{OH})_2 : K_{\text{s}2} = 10^{-16}.$$

Quelques indications ou solutions...

Exercice 1

Courbe a) : réduction des ions hydronium ; courbe b) : réduction des ions cuivre (II) ; $(V_{\text{anode}} - V_{\text{cathode}})_{I=0} = 0,89 \text{ V}$; consommation massique d'énergie : $2,42 \text{ kWh.kg}^{-1}$.

Exercice 2

$$\Delta_r G = \frac{1}{2} \mu(H_{2(g)}) + \frac{1}{2} \mu(F_{2(g)}) - \mu(HF_{(l)})$$

$$\mu(HF_{(l)}) = \mu(HF_{(g)}) = \mu^\circ(HF_{(g)}) + RT \ln \frac{p_{HF}}{p^\circ}$$

$$\Delta_r G = -\Delta_f G^\circ(HF_{(g)}) + RT \ln \left(\frac{p_{H_2}^{1/2} p_{F_2}^{1/2}}{p_{HF}} \right)$$

$$E_{358}(HF) = 2,91 \text{ V}$$

Exercice 3

Alumine Al_2O_3 ; $e = 3,3 \mu\text{m}$.

Exercice 4

Très proche du cours.

Exercice 5

$P = 9 \%$.

Exercice 6

$K^\circ = 10^{79}$ en milieu acide et $K^\circ = 10^{51}$ en milieu neutre. Pas d'autre indication (ce serait les réponses...).

Exercice 7

$m_{\text{O}_2} = 0,83 \text{ g}$; $V_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,82 \text{ cm}^3$.

Exercice 8

Pour $pH \leq 8$, $E_1 = -0,46 \text{ V}$ et pour $pH > 8$, $E_1 = 0,02 - 0,06 pH$; pour $pH \leq 7$, $E_2 = 1,86 - 0,18 pH$ et pour $pH > 7$, $E_2 = 1,02 - 0,06 pH$; la borne positive correspond à l'électrode 2; la f.e.m. vaut 1,00 V...