

PSI 19-20*
TD CHIMIE N°3
Electrolyse

EXERCICE 1 : Nickelage (CCP PSI extrait)

Le dépôt électrochimique de nickel métallique est largement utilisé industriellement. Ce procédé consiste à immerger la pièce en fer à revêtir, dans une solution de sulfate de nickel et à effectuer une électrolyse, la pièce en fer étant placée en cathode. L'anode est inerte. L'épaisseur de nickel déposé n'est alors pas limitée ; elle est fonction de la densité de courant, de la durée de l'opération et de l'intervention éventuelle de réactions cathodiques parasites.

Compte rendu d'expérience :

- Pièce traitée : disque de fer, diamètre 10 cm, épaisseur 0,5 mm (épaisseur négligée pour le calcul de l'aire totale) ; dépôt sur les deux faces.
- Masse initiale : 30,866 g
- Intensité du courant : 2,4 A
- Durée d'électrolyse : 65 mn
- Masse finale : 32,051 g

1. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette expérience ?
2. Quelle masse de nickel aurait-on dû obtenir si le rendement de l'opération avait été 100 % ?
3. Déterminer le rendement effectif de cette opération de nickelage.
4. Quelle est l'épaisseur du dépôt de nickel obtenu ?
5. Quelle autre demi-réaction a pu se produire à la cathode en parallèle avec la réduction de Ni^{2+} conduisant à la baisse du rendement ?

EXERCICE 2 : Procédé à anode soluble (Centrale PSI extrait)

L'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ contenant $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique est réalisée avec une cathode en cuivre et une anode en plomb. Données :

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0,34 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{Pb}^{2+}(\text{aq})/\text{Pb}(\text{s})) = -0,14 \text{ V} ;$$

$$E^\circ(\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})) = 0,80 \text{ V} ; E^\circ(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V} ; pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,8 ; pK_s(\text{PbSO}_4) = 7,7.$$

IV.E.1)

- a) Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à la cathode.
- b) Écrire les équations bilan des réactions pouvant se produire à l'anode.
- c) Il y a passivation de l'anode. En donner une interprétation.
- d) Quel est le bilan chimique de l'électrolyseur ?

IV.E.2) L'électrolyse précédente est reprise mais avec deux électrodes en cuivre.

a) Écrire les réactions à chaque électrode en supposant que les surtensions sont négligeables.

L'électrolyse est tout d'abord réalisée avec du cuivre ultra pur, la masse de cuivre déposée à la cathode est égale à $m = 532$ mg lorsque la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur est $q = 1615$ C .

b) Comment peut-on mesurer la quantité d'électricité passant dans l'électrolyseur ?

c) Déterminer une valeur de la constante d'Avogadro en prenant $1,60 \cdot 10^{-19}$ C comme valeur pour la charge élémentaire.

d) En fait l'électrode de cuivre n'est pas parfaitement pure et contient des impuretés que nous schématiserons par des traces d'argent et de zinc. Les réactions principales de l'électrolyse ne sont pas modifiées. Que deviennent le zinc et l'argent au cours de cette électrolyse ? Écrire les réactions qui se produisent.

La masse molaire du cuivre vaut $M = 63,7$ g/mol.