

COURBES INTENSITE POTENTIEL – EXERCICES

1. Electrolyse solution de chlorure d'étain :

On considère l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain (II) acidifiée par de l'acide chlorhydrique.

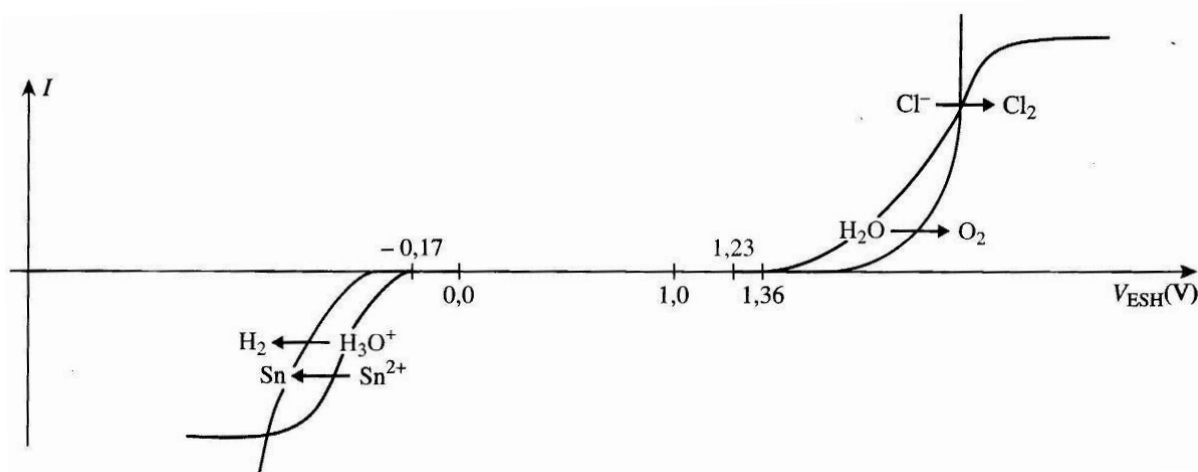
1. Expliquer en quelques mots le principe d'une électrolyse. Les réactions mises en jeu sont-elles spontanées ou nécessitent-elles un apport extérieur d'énergie ?
2. Compte tenu des espèces en solution, quelles sont les 4 réactions redox possibles ?
3. Quelle est la tension à appliquer à la solution pour que chacune de ces réactions débute ? Quelles sont les deux réactions qui débutent en premier ?

Données :

$$\begin{array}{ll} E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ V} & E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0,17 \text{ V} & E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} \end{array}$$

4. L'expérience montre que, lorsqu'on fait croître la tension aux bornes des électrodes à partir de 0, l'électrolyse de la solution donne un dégagement gazeux de dichlore à l'anode et des arborescences d'étain métallique à la cathode. Interpréter ces résultats à l'aide des graphes ci-dessous.

5. On expliquera l'origine des deux paliers observés.



2. Préparation du difluor gazeux par électrolyse (CCP PSI 09) :

La préparation industrielle du difluor gazeux s'effectue par électrolyse à 100°C d'un bain électrolytique fondu, composé d'un mélange liquide anhydre de fluorure de potassium et de fluorure d'hydrogène, noté KF,2HF. L'ion HF_2^- joue un rôle important dans ce type de milieu fondu : au cours de l'électrolyse, le fluorure d'hydrogène HF est réduit en ions HF_2^- , et les ions hydrogénodifluor HF_2^- subissent la réaction d'oxydation.

a) Ecrire les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Il faut noter que le fluorure de potassium n'a pas d'activité électrochimique dans cette électrolyse et que les ions H^+ n'existent pas dans ce type de milieu fondu KF,2HF.

Indication : d'après la question suivante, les ions HF_2^- sont oxydés en F_2 !

b) Vérifier que le bilan de cette électrolyse est bien la décomposition de HF en H_2 et F_2 .

c) Donner le schéma complet du dispositif permettant cette électrolyse. Vous indiquerez notamment le sens du courant et le sens de déplacement des électrons, ainsi que le sens de déplacement des ions HF_2^- dans la cuve d'électrolyse.

d) Le rendement de cette électrolyse est de 70%. Calculer le volume (en litres) de difluor gazeux produit à 100°C, sous la pression atmosphérique, à partir de 100 kg de mélange KF,2HF. On assimilera le difluor à un gaz parfait dans les conditions expérimentales de l'électrolyse.

e) Au cours de l'électrolyse, il faut appliquer une différence de tension anode-cathode comprise entre 8 et 10 V pour que l'électrolyse s'effectue dans de bonnes conditions, alors que la tension thermodynamique de décomposition de HF est de 2,9 V. Donner une explication.

Données : masses molaires en g.mol^{-1} : H : 1 ; F : 19 ; K : 39,1.

3. Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre II (CCP TSI 08) :

On considère un litre de solution aqueuse désaérée de sulfate de cuivre II de couleur bleue, couleur de l'ion Cu^{2+} , et on provoque l'électrolyse de cette solution en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans la solution jusqu'à disparition de la couleur bleue. On constate une augmentation de la masse de la cathode de 0,635 g.

L'ion SO_4^{2-} est un ion indifférent pour l'électrolyse.

- Quelles sont les espèces réductibles dans la solution ? En déduire la demi-équation de réduction qui se produit à la cathode.
- De même, en analysant les espèces oxydables en solution, écrire la demi-équation d'oxydation qui se produit à l'anode sachant qu'il se dégage du dioxygène gazeux.
- En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
- Calculer la concentration en H^+ apparus et calculer le pH de la solution.

Données : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

4. Réduction du nickel (CCP PSI 07)

Un procédé de nickelage repose sur la réduction des ions Ni^{2+} en Ni par les ions N_2H_5^+ .

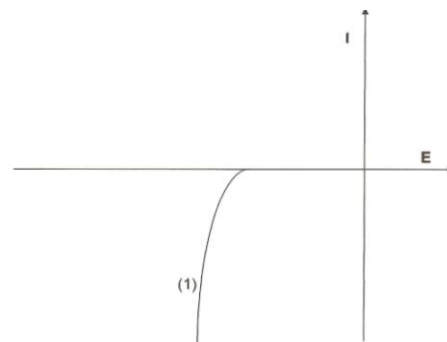
La courbe intensité-potentiel ci-contre, tracée à pH = 4, présente la courbe de réduction de $\text{Ni}^{2+}_{\text{aq}}$. Cette courbe n'est pas modifiée quand on la trace sur diverses électrodes (Ni, Fe, Pb..). La courbe d'oxydation de N_2H_5^+ est elle fortement dépendante de la nature de l'électrode. Cette oxydation est lente sur la plupart des électrodes métalliques, mais rapide sur une électrode de nickel.

Ecrire le bilan réactionnel et tracer la courbe d'oxydation de N_2H_5^+ dans les deux situations suivantes :

- oxydation rapide, pas de surtension, réduction rapide de Ni^{2+} ;
- oxydation très lente, surtension très élevée, pas de réduction possible de Ni^{2+} .

Donnée : $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0,22 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}$

on considérera $[\text{N}_2\text{H}_5^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $p(\text{N}_2) = 1 \text{ bar}$.



5. Electrolyse du chlorure de sodium (CCP PSI 05) :

Le graphite a longtemps été utilisé pour réaliser les anodes pour l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorure de sodium, procédé de préparation du dichlore gazeux et de l'hydroxyde de sodium en solution.

- Quelles sont les deux demi-réactions cathodiques et les deux demi-réactions anodiques envisageables au cours de l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl ?
- En considérant les valeurs des potentiels redox standard des couples correspondants, déterminer quelle est la réaction globale thermodynamiquement favorisée dans l'état standard.
- Calculer la valeur du potentiel redox de chacun des quatre couples redox en présence, dans les conditions du début de l'électrolyse ($\text{Na}^+ = \text{Cl}^- = 5 \text{ mol.l}^{-1}$, $P(\text{Cl}_2) = 1 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$).
- Une propriété de la surface du graphite est de ralentir la réaction de dégagement du dioxygène, imposant pour cette réaction une surtension anodique qu'on prendra égale à 600 mV à $\text{pH} = 7$. Schématiser alors, à ce pH, les courbes intensité-potentiel des quatre demi-réactions envisageables en situation d'électrolyse. On indiquera clairement sur le schéma les valeurs des potentiels à $i = 0$. On prendra comme unité sur l'axe des potentiels : $1 \text{ V} = 4 \text{ cm}$; sur l'axe des intensités : une unité arbitraire.
- Ecrire le bilan global de l'électrolyse et déterminer la différence de potentiel minimale à imposer entre anode et cathode à $\text{pH} = 7$.
- Faire un schéma de principe de cette électrolyse en y précisant le déplacement des ions (cations et anions) ainsi que celui des électrons.

Potentiels redox standard à 298 K :

$E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-_{\text{aq}}) = +1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+_{\text{aq}}/\text{Na}_s) = -2,70 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_{2\text{g}}/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$.