

# Conversion d'énergie électro-chimique

## Révisions de PTSI

### Exercice 1 : Pile argent-zinc

[💡 1 | ✂ 2]

1 La f.é.m. de la pile est la différence entre les potentiels redox des deux électrodes, qui sont donnés par la loi de Nernst. Pour le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ ,

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \log c = 0,76 \text{ V}$$

et pour le couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,

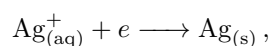
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log c' = -0,78 \text{ V},$$

d'où on déduit la f.é.m. de la pile (forcément positive),

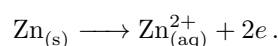
$$\text{fém} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 1,53 \text{ V}.$$

Au sein du circuit électrique, les électrons migrent vers l'électrode de potentiel le plus élevé : c'est donc à cette électrode qu'a lieu la réduction (consommation d'électrons), qui est donc la cathode. On en déduit que dans cette pile l'électrode d'argent est la cathode alors que l'électrode de zinc est l'anode.

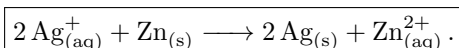
2 Au niveau de la cathode d'argent,



et au niveau de l'anode de zinc



La réaction de fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite est donc



Attention à ne pas oublier les nombres stœchiométriques : une réaction chimique ne peut pas produire d'électrons, il ne doit donc pas en rester dans l'équation bilan !

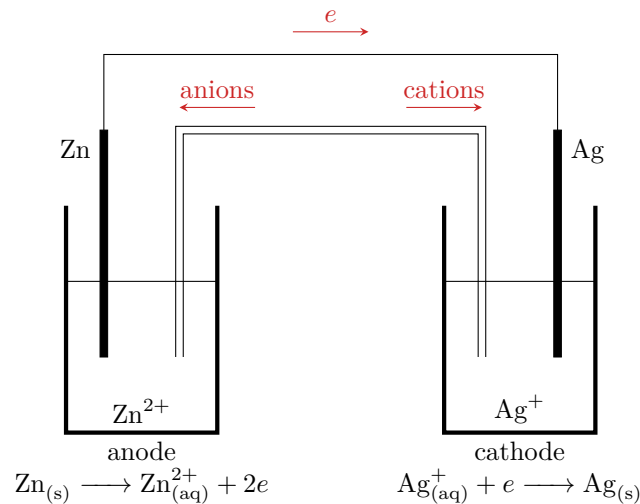
3 Les électrons migrent par le circuit extérieur de l'électrode de zinc jusqu'à l'électrode d'argent. Connaissant les réactions aux électrodes, on en déduit le mouvement des ions dans le pont salin : leur migration permet de garantir l'électroneutralité des deux solutions. On en déduit le schéma figure 1.

4 Lorsque la pile est usée, la réaction de fonctionnement a atteint son état d'équilibre. Compte tenu de la différence entre les potentiels standard, on peut la supposer quasi-totale : en effet,

$$K = 10^{\frac{2}{0,059} (E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ)} = 10^{53}.$$

Comme les volumes des deux compartiments sont différents, le bilan de matière doit impérativement être fait en quantité de matière. La concentration finale, quasi nulle, en ions argent est notée  $\varepsilon$ .

	$2 \text{Ag}^+$	+	$\text{Zn}$	=	$2 \text{Ag}$	+	$\text{Zn}^{2+}$
état initial	$cV$		excès		excès		$c'V'$
état d'équilibre	$\varepsilon V$		excès		excès		$c'V' + \frac{cV}{2}$



**Figure 1 – Mouvement des porteurs de charge dans la pile argent-zinc.** Le dessin est fait lorsque la pile débite.

La concentration finale en  $\text{Zn}^{2+}$  vaut donc

$$[\text{Zn}^{2+}]_f = \frac{c'V' + \frac{cV}{2}}{V'} = 0,34 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme les ions argent ne sont plus présents qu'à l'état de traces dans la demi-pile à l'argent, leur concentration  $\varepsilon$  ne peut que se déduire de la loi d'action des masses.

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}_f]}{\varepsilon^2} = K \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{[\text{Zn}^{2+}_f]}{K}}$$

ce qui donne numériquement

$$[\text{Ag}^+]_f = 1,8 \cdot 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Compte tenu de la valeur numérique trouvée, l'hypothèse de réaction quasi-totale utilisée pour les calculs est largement confirmée.

La quantité d'électricité débitée par la pile est reliée au nombre d'électrons ayant transité par le circuit électrique. Comme chaque ion  $\text{Ag}^+$  ayant réagi a reçu un électron, on en déduit la charge délivrée par la pile,

$$Q = cV \times \mathcal{F} = 1,7 \cdot 10^4 \text{ C},$$

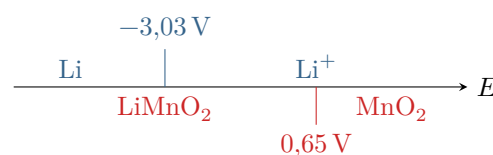
où  $cV$  est la quantité de matière d'ions  $\text{Ag}^+$  ayant réagi et  $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$  la constante de Faraday est la charge d'une mole d'électrons.

## Exercice 2 : Accumulateur lithium métal

[oral banque PT | 💡 2 | ⚙️ 1]

**1** La configuration est  $1s^2 2s^1$ , le lithium est donc situé juste en dessous de l'hydrogène, à la deuxième ligne et première colonne de la classification. Comme tous les alcalins (sodium, potassium, etc.) c'est un réducteur très puissant, qui réagit violemment avec l'eau.

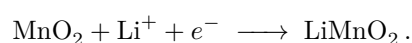
**2** En fonctionnement générateur, la réaction chimique a lieu dans le sens spontané, donc entre espèces incompatibles. Des diagrammes de prédominance permettent de constater que ce sont Li et  $\text{MnO}_2$  qui réagissent.



À l'électrode de lithium,

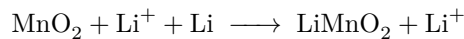


À l'électrode de manganèse,

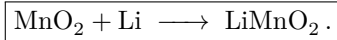


L'ion lithium joue ici un rôle analogue à celui joué par  $H^+$  en solution aqueuse.

L'équation globale de fonctionnement est donc



qui se simplifie en



**3** Les deux espèces qui réagissent sont deux solides, physiquement séparés en deux électrodes. Le rôle du pont salin étant d'empêcher les réactifs d'être en contact direct, il n'est pas nécessaire ici.

**4** D'après la loi de Nernst, le potentiel de l'anode (électrode de lithium) vaut

$$E_{\text{Li}} = E_1^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

De même, le potentiel de la cathode (électrode de  $\text{MnO}_2$ ) vaut

$$E_{\text{MnO}_2} = E_2^\circ + 0,06 \log[\text{Li}^+].$$

Ainsi, la fém de la pile est

$$U = E_{\text{MnO}_2} - E_{\text{Li}} \quad \text{soit} \quad \boxed{U = E_2^\circ - E_1^\circ = 3,68 \text{ V}}.$$

**5** À partir de l'équation à l'électrode de lithium, on constate que lorsque la réaction (totale) est terminée la quantité de matière  $n$  d'électrons à avoir transité dans le circuit est égale à la quantité de matière de lithium initialement introduite. On en déduit la capacité, c'est-à-dire la charge totale pouvant transiter dans le circuit,

$$\boxed{C = \frac{m_{\text{Li}}}{M_{\text{Li}}} \times N_{\text{A}} \times e = 3,2 \cdot 10^4 \text{ C} = 9,0 \text{ A} \cdot \text{h}}.$$

$$\text{Pour la conversion : } 1 \text{ C} = 1 \text{ A} \times 1 \text{ s} = 1 \text{ A} \times \frac{1}{3600} \text{ h} = \frac{1}{3600} \text{ A} \cdot \text{h}.$$

### Exercice 3 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

[💡 2 | ✂ 2]

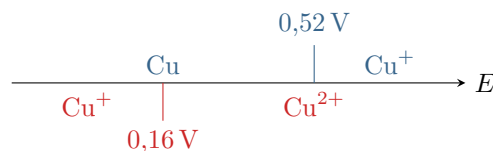
**1** Couple  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  :  $\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$  donc

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[\text{Cu}^+] \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_1^\circ + 0,059 \log 1 = 0,52 \text{ V}.$$

Couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  :  $\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$  donc

$$E = E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \quad \text{d'où} \quad E_{\text{fr}} = E_2^\circ + 0,059 \log 1 = 0,16 \text{ V}.$$

On en déduit les diagrammes de prédominance :



On observe que  $\text{Cu}^+$  possède deux domaines disjoints : il est donc instable.

**2** L'équation de dissolution du précipité d'iodure de cuivre s'écrit  $\text{CuI} = \text{Cu}^+ + \text{I}^-$ . Les demi-équations des couples où le précipité apparaît font nécessairement intervenir l'ion  $\text{I}^-$ , et s'écrivent



**3** Pour les couples impliquant le précipité, la loi de Nernst s'écrit

$$E = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[\text{I}^-]} \quad \text{et} \quad E = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{1}$$

Comme le précipité CuI est par hypothèse présent (sinon écrire les demi-équations n'aurait aucun sens!), la concentration  $[I^-]$  peut être reliée au produit de solubilité,

$$[Cu^+][I^-] = K_s \quad \text{donc} \quad [I^-] = \frac{K_s}{[Cu^+]}$$

Pour relier les potentiels standard les uns aux autres, utilisons l'unicité du potentiel en solution. D'abord,

$$E = E_1^\circ + 0,059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{1}{[I^-]}$$

et en introduisant le produit de solubilité

$$E_1^\circ + 0,059 \log[Cu^+] = E_3^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^+]}{K_s}$$

ce qui permet d'identifier

$$E_3^\circ = E_1^\circ - 0,059 \text{p}K_s = -0,14 \text{ V}$$

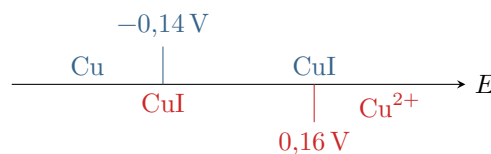
De même,

$$E_2^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = E_4^\circ + 0,059 \log ([Cu^{2+}][I^-]) = E_4^\circ + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]K_s}{[Cu^+]}$$

d'où par identification

$$E_4^\circ = E_2^\circ + 0,059 \text{p}K_s = 0,82 \text{ V}$$

4 Traçons les diagrammes de prédominance pour les couples impliquant le précipité.



Les deux domaines de stabilité du cuivre au NO +I, ceux du précipité, sont maintenant superposés. Le précipité est donc stable, ou en d'autres termes le cuivre (I) a été stabilisé par précipitation.

## Exercice

### Exercice 4 : Purification du nickel

[💡 2 | ✂ 1 | ☹ ]

1 Le  $n$  maximal apparaissant dans la configuration est donc 4, et le nickel se trouve dans la 8<sup>e</sup> colonne du bloc  $d$  (2 colonnes dans le bloc  $s$ ). Sa configuration est donc

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$$

On peut s'attendre aux **degrés d'oxydation +II** (perte des électrons  $4s^2$ ) **ou +III** (perte de trois électrons  $3d$  qui donnerait une sous-couche à demi-remplie).

2 Le schéma de l'électrolyseur est représenté figure 8. Le sulfate de sodium libère des ions  $Na^+$  et  $SO_4^{2-}$  qui **rendent la solution conductrice mais sont inertes chimiquement** : ce sont des ions spectateurs.

3 Voir figure 3. En l'absence de précision sur les concentrations, on suppose que les potentiels à courant nul sont égaux aux potentiels standard. Seule la réduction de  $Ni^{2+}$  en Ni donne lieu à un palier de diffusion car les autres espèces sont solides.

Le nickel étant très majoritaire dans la barre à purifier, seule la courbe relative au couple  $Ni^{2+}/Ni$  est à considérer pour identifier les réactions. Ainsi, à la cathode il y a réduction de  $Ni^{2+}$  en Ni et à l'anode il y a oxydation de Ni en  $Ni^{2+}$ .

*Rappelons que lorsqu'une espèce est très minoritaire devant une autre, le nombre d'électrons qu'elle libère ou consomme est négligeable. La réaction qui a lieu se détermine alors uniquement à partir des courbes relatives aux espèces majoritaires, et les courbes des espèces minoritaires s'interprètent*

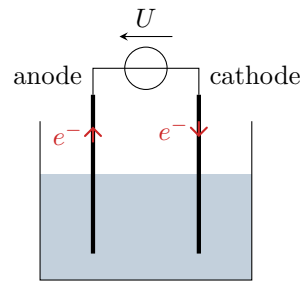


Figure 2 – Schéma de l'électrolyseur.

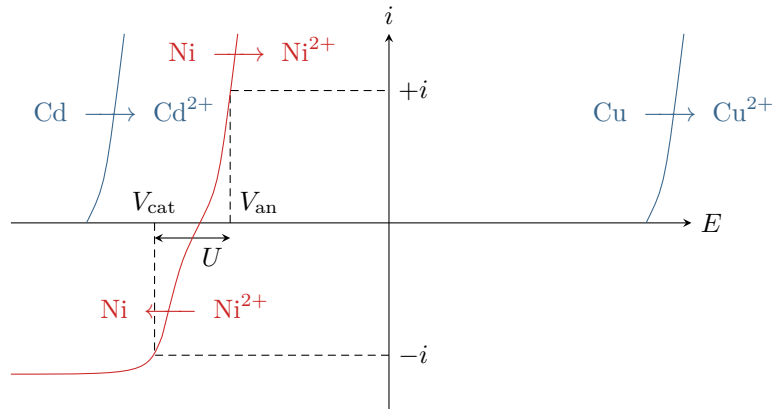


Figure 3 – Allure des courbes intensité-potentiel.

comme des diagrammes de prédominance : ici, dès qu'une impureté de cadmium se trouve en surface de l'électrode elle est dissoute extrêmement vite.

4 Compte tenu de l'allure des courbes, le cadmium passe en solution dès qu'une tension quelle qu'elle soit est imposée. De même, comme le couple du nickel est rapide alors l'anode se dissout dès qu'une tension même très faible est imposée. Comme l'anode de nickel est dissoute dans l'opération (le nickel étant récupéré sur la cathode), il n'est pas nécessaire d'imposer une tension élevée pour dissoudre les impuretés de cuivre. Elles vont rester à l'état solide et simplement tomber au fond de la cuve d'électrolyse.

5 Comme le cadmium et le cuivre sont des impuretés, la majorité des électrons circulant dans le circuit sont dus aux réactions du nickel. On ne considère donc qu'elles pour déterminer le courant. On sait qu'il existe une différence de potentiel  $U$  entre les électrodes, et on sait qu'elles sont parcourues par le même courant. On cherche donc sur chaque branche d'oxydation et de réduction les points séparés de  $U$  en abscisse et donnant lieu à des courants opposés en ordonnée. Une fois ces points identifiés, leur ordonnée vaut respectivement  $\pm i$  et leur abscisse permet d'identifier le potentiel de l'anode et de la cathode.

Dans le cas dessiné sur la figure 3, la tension  $U$  n'est pas suffisante pour dissoudre le cuivre.

## Annales de concours

### Exercice 5 : Raffinage du cuivre métallique

[écrit PT 2017 | 💡 2 | ✂ 1 | ⊗]

1 Le potentiel à courant nul est celui donné par la loi de Nernst : en l'absence d'indication sur les concentrations, on ne peut que dire qu'il est de l'ordre du potentiel standard. Cela permet d'affecter les courbes aux différents couples, sachant que  $j > 0$  est associé à une oxydation et respectivement pour  $j < 0$ .

2 L'énoncé indique que « des métaux de l'électrode ① sont oxydés », il s'agit donc d'une anode ... il dit aussi que « du cuivre se redépose à l'électrode ② », il y a donc une réduction à cette électrode qui est la cathode. Dans une électrolyse, l'anode est l'électrode de plus haut potentiel : on a donc  $E_1 > E_2$  donc  $U > 0$ .

3 On constate qu'il existe un potentiel mixte pour la réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$  et Fe d'une part et Zn d'autre part. L'oxydation de Cu et Zn se fait donc spontanément dès qu'ils sont en contact avec  $\text{Cu}^{2+}$ , c'est-à-dire dès que les impuretés sont en contact avec la solution : ces métaux sont récupérés **sous forme oxydée, dans la solution électrolytique**.

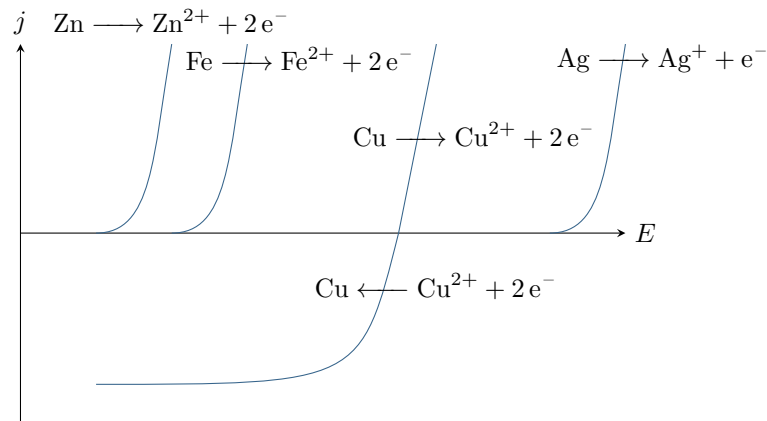


Figure 4 – Courbes intensité-potential légendées.

En revanche, dans le cas de l'argent, la réaction n'est pas spontanée et ne peut avoir lieu que si la tension imposée entre les électrodes est supérieure à la différence des potentiels standard, soit 0,45 V. Comme l'énoncé indique que  $U < 0,4V$ , l'électrolyse n'a pas lieu : l'argent est donc récupéré **sous forme métallique dans les boues solides**.

4 Raisonons sur une surface  $S = 1 \text{ m}^2$  d'électrode pendant une durée  $\Delta t = 1 \text{ h}$ . Le courant qui parcourt le système vaut  $I = jS$ , donc la charge échangée pendant la durée  $\Delta t$  vaut

$$Q = I \Delta t = j S \Delta t.$$

Cette charge correspond à une quantité de matière d'électrons échangée

$$n_e = \frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{j S \Delta t}{\mathcal{F}}.$$

Enfin, d'après l'équation de réaction électrochimique, la purification de 1 mol de cuivre nécessite 2 mol d'électrons, si bien que la quantité de matière de cuivre purifiée vaut

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_e}{2} = \frac{j S \Delta t}{2\mathcal{F}}$$

ce qui donne en masse

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} = \frac{j S \Delta t M_{\text{Cu}}}{2\mathcal{F}} = 360 \text{ g}.$$

Même si l'énoncé ne le fait pas (et qu'on pourrait s'en passer), je pense qu'il est plus prudent de fixer des notations pour  $S$  et  $\Delta t$  et de les remplacer dans le résultat. De même, il n'est pas nécessaire d'exprimer le résultat d'une telle question en «  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  ».

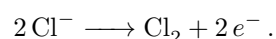
## Exercice 6 : Préparation du dichlore

[oral banque PT | 💡 1 | ⚡ 1 ]

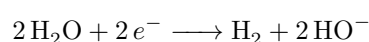
1 Voilà une question qui devrait ravir plus d'un candidat !

2 Les espèces présentes dans le système sont les ions chlorure, les ions sodium, et l'eau. Or, d'après les valeurs des potentiels standard, le dichlore est l'oxydant le plus fort parmi toutes ces espèces. Aucune n'est donc en mesure d'oxyder spontanément les ions chlorure, il est nécessaire de procéder à une électrolyse. Qualitativement, cela se voit avec la règle du gamma : tous les gamma possibles seraient dans le mauvais sens, voir figure 5. Le schéma de l'électrolyseur est représenté figure 6.

3 La réaction anodique est nécessairement celle qui produit  $\text{Cl}_2$ ,



Compte tenu du potentiel standard du couple du sodium, et à moins d'une très forte surtension, le plus probable de réduire l'eau en dihydrogène à la cathode :  $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .



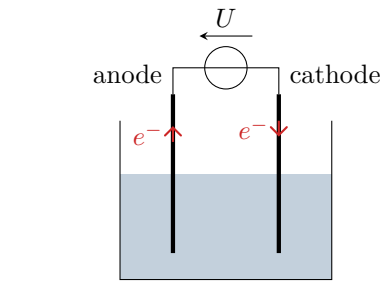
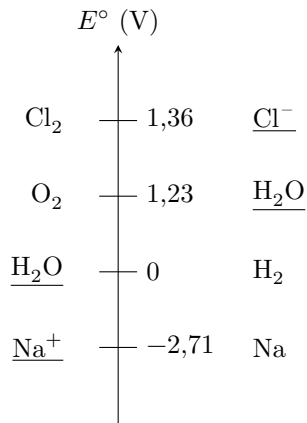
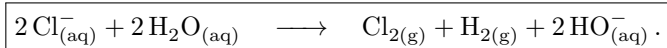


Figure 6 – Schéma de l'électrolyseur.

Figure 5 – Liste des espèces présentes dans la solution.

L'électrolyse est réalisée en milieu neutre (pH 7), la demi-équation de ce couple doit donc faire intervenir  $\text{H}_2\text{O}$  plutôt que  $\text{H}^+$ . Pour ce faire, on fait « comme d'habitude » en équilibrant avec  $\text{H}^+$ , puis on rajoute des  $\text{HO}^-$  à droite et à gauche de l'équation pour les neutraliser. Cette « astuce » est importante à retenir, elle nous servira également pour l'étude des phénomènes de corrosion.

L'équation bilan d'électrolyse s'écrit donc



Lorsque plusieurs réactions d'électrolyse sont en compétition, c'est celle qui nécessite la plus petite tension seuil qui est prépondérante. En ne tenant compte que des données thermodynamiques, c'est donc celle qui donne le plus petit gamma.

Ici, comme  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) < E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  alors il y devrait y avoir oxydation de l'eau à l'anode. Cependant, comme on cherche à produire du dichlore il est clair que ce n'est pas cette réaction qui a lieu : l'électrode est choisie telle qu'il y ait une surtension suffisante pour l'oxydation de l'eau.

Un jeu de courbes intensité-potentiel représentant la situation est représenté figure 7.

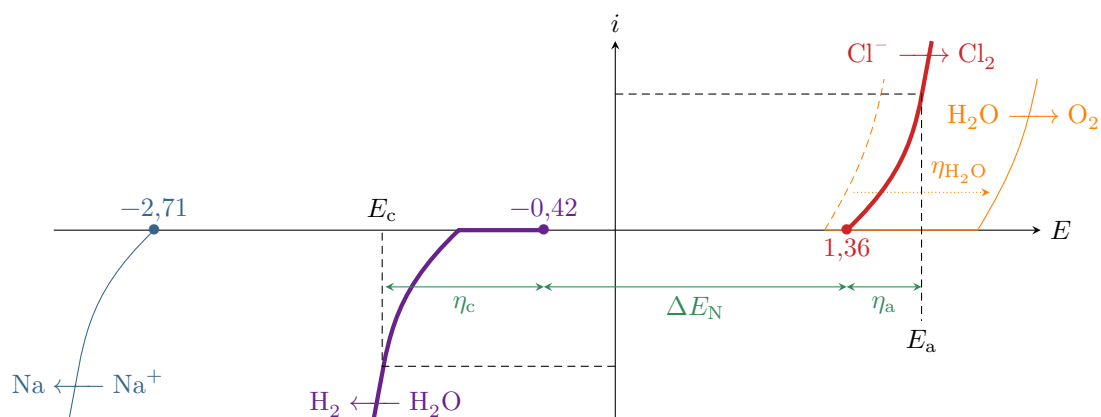


Figure 7 – Courbes i-E permettant d'interpréter l'électrolyse du chlorure de sodium.

4 En notant  $\eta = 2 \text{ V}$  la surtension totale, il faut avoir

$$U > \eta + E_N(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E_N(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$$

pour pouvoir compenser la chute ohmique.

La question ne dit pas clairement si la valeur de 2 V correspond à la surtension totale à courant nul ou si il s'agit de la surtension pour une valeur d'intensité correspondant à celle de l'électrolyse. La valeur annoncée de 2 V étant assez élevée, c'est probablement la deuxième option, si bien qu'avec les notations de la figure 7 on a  $\eta = \eta_c + \eta_a$  ... mais on peut répondre à la question même sans aller à ce niveau de

▮ détail!

Le potentiel de Nernst du couple du chlore vaut

$$E_N(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,06}{2} \log \frac{p_{\text{Cl}_2}/p^\circ}{[\text{Cl}^-]^2} = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V},$$

car  $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et en considérant, faute de précision complémentaire, que si une bulle de dichlore est raisonnablement stable dans la solution c'est que la pression y est de l'ordre de 1 bar. De même, le potentiel de Nernst du couple de l'eau vaut

$$E_N(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - 0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V},$$

en prenant la même convention pour la pression en dihydrogène. Finalement, on obtient

$$U > 2 + 1,36 + 0,42 \quad \text{soit} \quad \boxed{U > 3,78 \text{ V}}.$$

5 Pas sûr de comprendre la question : si l'électrolyse a lieu, il y a forcément dégagement de  $\text{H}_2$  compte tenu de l'équation de réaction.

### Exercice 7 : Production d'aluminium par électrolyse de l'alumine [oral CCP PSI | 💡 3 | ✂ 2]

1 Structure électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ .

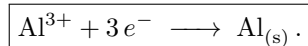
L'ion préférentiellement formé par l'aluminium est  $\text{Al}^{3+}$  car il lui donne une configuration en  $p^6$  analogue à celle des gaz nobles.

2 Comme  $\text{NO}(\text{O}) = -\text{II}$  il vient

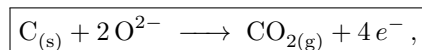
$$2 \text{NO}(\text{Al}) + 3 \text{NO}(\text{O}) = 0 \quad \text{soit} \quad 2 \text{NO}(\text{Al}) = 6 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{NO}(\text{Al}) = +\text{III}}.$$

On en déduit que les ions libérés sont  $\text{Al}^{3+}$  (NO +III) et  $\text{O}^{2-}$  (NO -II et cohérent avec l'électronéutralité).

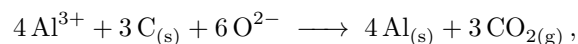
3 Le schéma de l'électrolyseur est représenté figure 8. Le but de l'électrolyse est de réduire  $\text{Al}^{3+}$  en Al : c'est donc la réaction cathodique,



Comme ce processus ne libère pas de  $\text{CO}_2$ , il est forcément produit à l'anode. Les espèces susceptibles de réagir seraient  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{C}_{(\text{s})}$ , c'est-à-dire l'électrode. On en déduit la réaction anodique,



qui se fait donc par consommation de l'électrode en graphite. L'équation bilan s'écrit donc



soit en réécrivant l'alumine

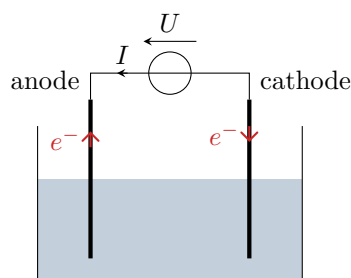
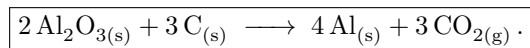


Figure 8 – Schéma de l'électrolyseur.



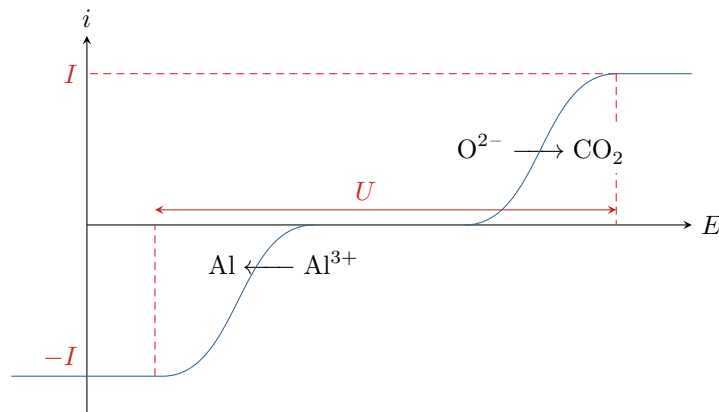


Figure 9 – Courbes intensité-potential.

4 Les espèces oxydées et réduites sont solubles, les courbes présentent donc des paliers de diffusion. Augmenter  $U$  ne permet pas de produire davantage d'aluminium : dès que la tension  $U$  imposée est suffisante pour avoir un courant  $I$  non nul, la réaction se poursuit jusqu'à consommation totale des réactifs. Avec la tension  $U$  telle que représentée sur la figure 9, augmenter  $U$  ne permet pas non plus d'accélérer la production car la cinétique est limitée par la diffusion des ions dans le bain d'électrolyse : l'intensité obtenue est déjà celle du palier de diffusion.

5 Une tonne d'alumine correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{Al}} + 3M_{\text{O}}} = 9,8 \cdot 10^3 \text{ mol.}$$

D'après l'équation bilan, on forme  $2n$  mole d'aluminium à partir de  $n$  mole d'alumine. On en déduit la masse d'aluminium formée,

$$m_{\text{Al}} = 2nM_{\text{Al}} = 5,3 \cdot 10^5 \text{ g} = 0,53 \text{ tonne.}$$

D'après l'équation de la réaction cathodique, produire  $2n$  moles d'aluminium demande d'échanger  $6n$  moles d'électrons. Connaissant l'intensité  $I$ , on en déduit le nombre  $n_e$  de moles d'électrons échangés chaque seconde,

$$n_e = \frac{I}{N_A e} = 3,6 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Le temps nécessaire à l'électrolyse vaut donc

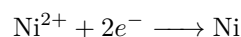
$$\Delta t = \frac{2n}{n_e} = 5,4 \cdot 10^3 \text{ s} = 1\text{h}30.$$

## Exercice 8 : Nickelage du fer

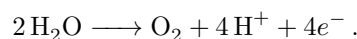
[oral banque PT | 💡 2 | ✂ 1 | ⊗]

1 Les espèces électroactives présentes sont Ni,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le but étant de recouvrir de nickel la pièce de fer.

▷ l'électrode de fer est forcément le lieu d'une réduction : celle de  $\text{Ni}^{2+}$  en Ni



▷ par conséquent, l'électrode de platine est le lieu d'une oxydation, et comme le seul réducteur présent à cette électrode est l'eau il ne peut s'agir que de



2 Si aucun facteur cinétique n'est à prendre en compte, la tension seuil d'électrolyse est égale à la différence des potentiels de Nernst des électrodes.

$$\begin{cases} E_{\text{Ni}} = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{0,06}{2} \log[\text{Ni}^{2+}] = -0,32 \text{ V} \\ E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,06}{4} \log(p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{ pH} = 0,93 \text{ V.} \end{cases}$$

La tension thermodynamique serait donc

$$U_{\text{thermo}} = 1,25 \text{ V.}$$

3 La surtension  $U_r$  décrit la chute ohmique, liée à la résistance intrinsèque du système. La tension totale à appliquer vaut

$$U = U_{\text{thermo}} + \eta_a - \eta_c + U_r = 2,1 \text{ V}.$$

4 Un courant  $I = 1,8 \text{ A}$  pendant  $\Delta t = 3600 \text{ s}$  permet le passage d'une charge

$$Q = I \Delta t = 6480 \text{ C}$$

ce qui donne une quantité de matière d'électrons échangée

$$n_e = \frac{Q}{F} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

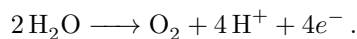
D'après l'équation électrochimique cathodique, il faut 2 mol d'électrons pour déposer 1 mol de nickel. La quantité de matière de nickel déposée en une heure vaut donc

$$n_{\text{Ni}} = \frac{n_e}{2} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol},$$

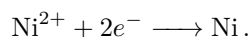
ce qui donne une masse

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} = 2,0 \text{ g}.$$

5 La branche EF est une oxydation qui se termine par un mur, ce ne peut donc être que



La branche CD est une réduction qui se finit par un palier de diffusion, c'est donc celle d'un soluté, en l'occurrence



Enfin, la branche AB est une réduction se finissant par un mur :

