

Exercice 3: Etude d'un électrolyseur

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à une concentration $C_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, à $\text{pH} = 4$, entre deux électrodes de platine.

1) Déterminer les potentiels des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H^+/H_2 , Cl_2/Cl^- et Na^+/Na à $\text{pH} = 4$ en prenant des pressions partielles de 1 bar.

a) Préciser les réactions thermodynamiquement possibles.

b) Faire apparaître les courbes intensité – potentiel.

3) L'anode est maintenant en titane et la cathode en platine.

a) Tracer les courbes intensité – potentiel.

b) Déterminer pour 30 minutes et pour 100 A, la quantité de produit formé à l'anode (le rendement sera considéré de 100 %).

4) La cathode est en mercure et l'anode en platine. Le mercure forme avec le sodium un amalgame noté Na(Hg) de potentiel standard d'oxydoréduction $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = -1,7 \text{ V}$.

Tracer les courbes intensité – potentiel à la cathode. Conclure.

Données :

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$.

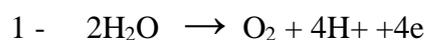
Surtension anodique sur Ti : $\eta_a(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,40 \text{ V}$; $\eta_a(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 0,10 \text{ V}$.

Surtension cathodique sur Hg : $\eta_{c0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -1,60 \text{ V}$; $\eta_{c0}(\text{Na}^+/\text{Na(Hg)}) = 0,00 \text{ V}$.

Les surtensions à vide sur platine sont considérées comme nulles.

Exercice n°3

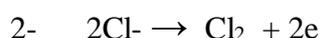
a-1. Les réactions anodiques sont :



$$\text{Au potentiel : } E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^0 + \frac{0,06}{4} \text{Log}[\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}$$

$$E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}^0 - 0,06 \text{pH} + \frac{0,06}{4} P_{\text{O}_2}$$

$$\text{AN : } E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 0,99\text{V/ENH}$$



$$E_{(Cl_2/Cl^-)} = E_{(Cl_2/Cl^-)}^0 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$$

$$\text{AN } E_{(Cl_2/Cl^-)} = 1.40V/ENH$$

D'après les valeurs des potentiels calculées on remarque que :

$$E_{(O_2/H_2O)} < E_{(Cl_2/Cl^-)}$$

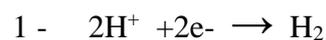
H₂O est un réducteur plus fort que le réducteur Cl⁻,

Donc thermodynamiquement les réactions susceptibles de se produire à l'anode sont comme suit :

La 1^{ère} réaction $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ au potentiel 0.99V/ENH.

Suivie par la réaction $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ au potentiel 1.40V/ENH.

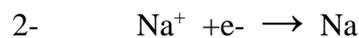
a-2 .Les réactions cathodique possibles



$$\text{Au potentiel : } E_{(H^+/H_2)} = E_{(H^+/H_2)}^0 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

$$E_{(H^+/H_2)} = E_{(H^+/H_2)}^0 - 0.06 \text{pH} - P_{H_2}$$

$$\text{AN } E_{(H^+/H_2)} = -0.24V/ENH$$



$$E_{(Na^+/Na)} = E_{(Na^+/Na)}^0 + \text{Log}[Na^+]$$

$$\text{AN } E_{(Na^+/Na)} = -2.71V/ENH$$

D'après les calculs on remarque que :

$$E_{(H^+/H_2)} > E_{(Na^+/Na)}$$

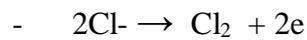
H⁺ est un oxydant plus fort que le réducteur Na⁺

Donc thermodynamiquement les réactions susceptibles de se produire à la cathode sont comme suit :

La 1^{ère} réaction $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ au potentiel -0.24V/ENH.

Suivie par la réaction $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ au potentiel -2.71V/ENH.

La quantité de produit formée à l'anode donnée par la relation de Faraday :



b- Les courbes courant potentiel voir figure 1.

3-1. L'anode est en titane et l'anode en platine

Suite à la surtension élevée du dégagement de l'oxygène par rapport à la surtension du dégagement de chlore, les réactions seront comme suit

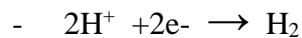


au potentiel $1.40 + 0.1 = 1.41\text{V/ENH}$.

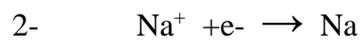


au potentiel : $0.99 + 1.40 = 2.39\text{V/ENH}$.

3-2. La cathode est en platine les surtensions sont considérées comme nulles



au potentiel -0.24V/ENH



au potentiel -2.70V/ENH

Le tracé de la courbe est montré sur la figure 2.

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F}$$

Avec m masse de Cl_2 obtenue par électrolyse

Q quantité d'électricité : $Q = i \cdot t$

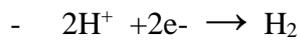
$$\text{AN} : Q = 180000\text{C}$$

M : masse molaire, z : le nombre d'électrons mise en jeu au cours de la réaction électrochimique, F : est le Faraday.

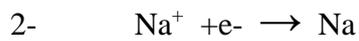
AN masse de Cl_2 : $m = 66,217\text{g}$

4- la cathode est en mercure le sodium forme un amalgame Na(Hg) de otentiel d'oxydoréduction $E = -1.70\text{V/ENH}$

En prenant en compte la surtension cathodique



au potentiel $-0.24 - 1.60 = -1.84\text{V/ENH}$



au potentiel -2.71V/ENH

Le tracé de la courbe courant -potentiel est présentée sur la figure.3

