

Département de chimie
 Master Matériaux pour l'électrochimie

Electrochimie préparatif série 4

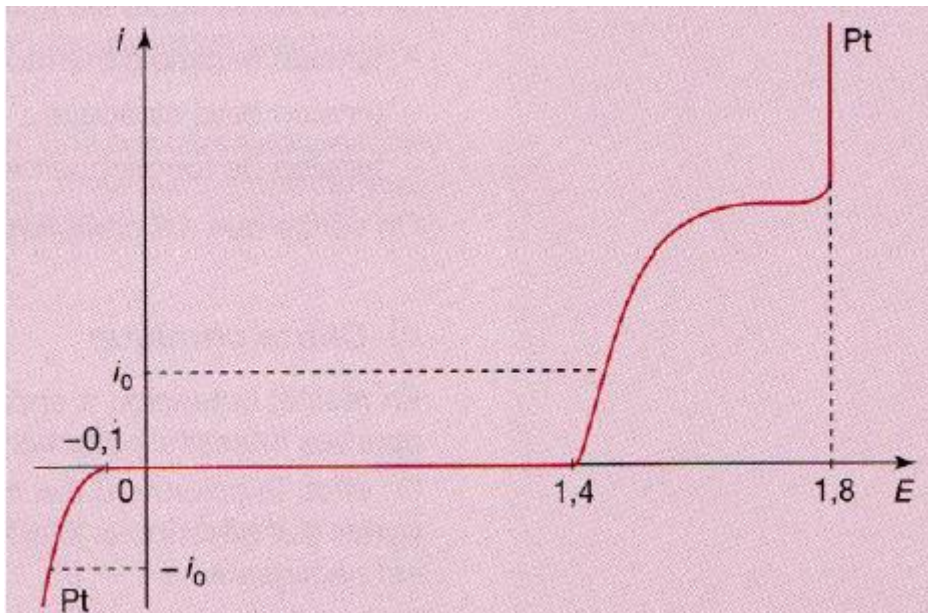
Exercice n°1 :

Electrolyse de l'acide chlorhydrique

La courbe d'oxydation anodique de l'acide chlorhydrique sur Pt donne le résultat de la courbe ci-contre.

- 1) Expliquer l'allure de cette courbe $i = f(E)$.
- 2) Qu'obtient-on par électrolyse sachant que la cathode est également en platine ?
- 3) Estimer la tension U à appliquer pour obtenir un courant d'électrolyse i_0 .

Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,36 \text{ V}$. On prendra $pH = 0$.



Exercice n°2

1. On souhaite produire du dichlore Cl_2 par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium NaCl de concentration 4M, acidifiée à $\text{pH}=2$.

1.1. Quelles réactions sont susceptibles de se produire à l'anode ? Justifier votre réponse en calculant le potentiel d'équilibre pour chacun des couples présents.

Les pressions des espèces gazeuses seront prises égales à 1 bar. On donne les potentiels standard suivants à 25°C et à $\text{pH}=0$: $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V/ENH}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\text{V/ENH}$.

2. Les cinétiques d'oxydation des ions chlorure sur une électrode RuO_2/Ti et sur une électrode de graphite sont comparées sur la figure.1.

2.1. Quel matériau utiliser pour constituer l'anode de la cellule ? Justifier votre réponse.

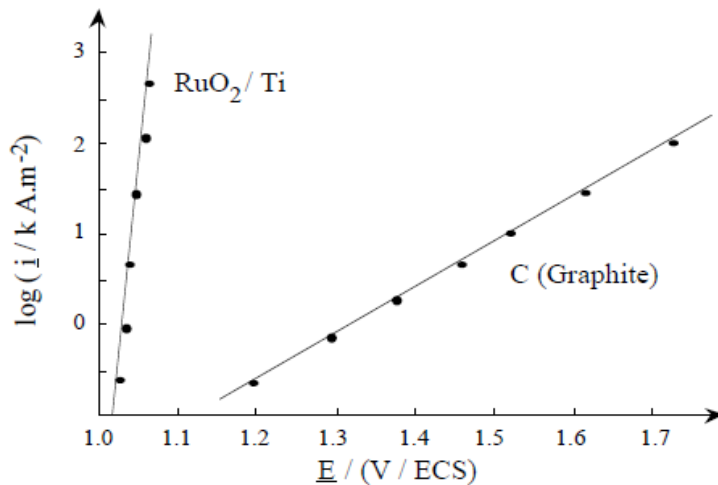


Figure 1. : Représentation de Tafel des caractéristiques anodiques pour une électrode RuO_2/Ti et une électrode de graphite dans une solution de NaCl 4M à $\text{pH}=2$

2.2. Quelle économie d'énergie exprimée en K h est réalisée, par tonne de dichlore formé, lorsqu'on remplace dans une cellule industrielle les anodes de graphite par des électrodes RuO_2/Ti , si l'on suppose que la densité de courant d'électrolyse est égale à 1Acm^{-2} pour les deux types d'anodes et que tous les autres paramètres d'électrolyse sont inchangés

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.

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.