



## B23 – Systèmes sièges d'une électrolyse



- Utiliser les courbes courant-potentiel pour rendre compte du fonctionnement d'un dispositif siège d'une électrolyse et prévoir la valeur de la tension minimale à imposer.
- Utiliser les courbes courant-potentiel pour justifier la nécessité :
  - de purifier une solution électrolytique avant l'électrolyse,
  - de choisir les électrodes permettant de réaliser l'électrolyse voulue.
- Déterminer un rendement faradique à partir d'informations fournies concernant le dispositif étudié.
- Déterminer la masse de produit formé pour une durée et des conditions données d'électrolyse.
- Citer les paramètres influençant la résistance interne du dispositif siège d'une électrolyse.

Ce dernier chapitre aborde l'étude de dispositifs dans lesquels le sens du transfert des électrons est imposé grâce à un générateur (ce qui est *a priori* inutile dans le cas d'une transformation spontanée). Ces dispositifs réalisent une opération nommée électrolyse. Ici encore, le tracé et l'exploitation de courbes courant-potentiel éclaire le fonctionnement de ces dispositifs.

### 1. Caractère non spontané d'une transformation

#### 1.1. ALLURE DES COURBES COURANT-POTENTIEL

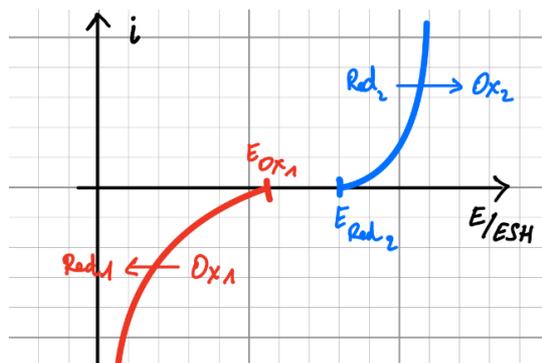
L'approche thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction a permis d'établir que l'enthalpie libre de réaction associée à l'équation de réaction générale suivante  $v_a Ox_1 + v_b Red_2 = v_c Red_1 + v_d Ox_2$  s'écrit :

$$\Delta_r G = -|v_e| \cdot F \cdot (E_{Ox_1} - E_{Red_2})$$

Où  $v_e$  représente le nombre stœchiométrique des électrons dans la combinaison linéaire des demi-équations.

L'évolution n'est pas possible dans le sens direct d'écriture de la réaction si  $\Delta_r G > 0$  c'est-à-dire si  $E_{Ox_1} < E_{Red_2}$ .

Les courbes courant-potentiel sont alors organisées de la façon suivante :



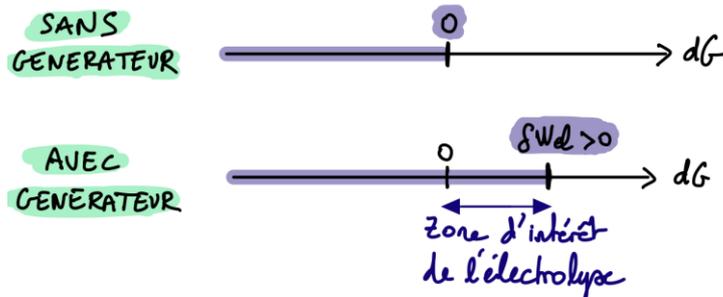
## 1.2. EXISTENCE D'UNE TENSION SEUIL

L'application des principes de la thermodynamique a permis d'établir que dans le cas d'un système chimique échangeant un travail électrique avec le milieu extérieur, l'évolution spontanée du système est régie par l'inégalité :

$$dG < \delta W_{el}$$

Dans un dispositif d'électrolyse, le système chimique joue le rôle de récepteur : il reçoit un travail électrique de la part du générateur branché à ses bornes :  $\delta W_{el} > 0$ .

Cette inégalité prouve que l'introduction d'un générateur permet des transformations jusque-là non permises :



Le travail électrique reçu de la part du générateur peut être exprimé en fonction de la tension qu'il délivre ( $\delta W_{el} = u_{gené} \cdot dq$ ). D'autre part, l'enthalpie libre de réaction en condition isotherme isobare s'exprime sous la forme  $dG = \Delta_r G \cdot d\xi$ . Dès lors, il apparaît qu'une tension minimale est nécessaire pour réaliser l'électrolyse :

$$\begin{aligned} \Delta_r G \cdot d\xi &< u_{gené} \cdot dq \\ -|v_e| \cdot F \cdot (E_{Ox_1} - E_{Red_2}) \cdot d\xi &< u_{gené} \cdot |v_e| F d\xi \\ |v_e| F \cdot (E_{Red_2} - E_{Ox_1}) &< u_{gené} \cdot |v_e| F \\ u_{gené} &> \Delta E = E_{Red_2} - E_{Ox_1} \end{aligned}$$

La tension minimale prévue par la thermodynamique doit permettre de dépasser la différence des potentiels d'oxydoréduction donnés par la relation de Nernst. L'expérience prouve cependant que la tension minimale d'électrolyse est systématiquement supérieure à la valeur prévue par la thermodynamique car les contributions cinétiques (surpotentiels) n'y sont pas prises en compte. Une formulation plus adaptée de la condition serait :

$$u_{gené} > \Delta E + \eta_{a,seuil} - \eta_{c,seuil}$$

## 1.3. UTILISATION DE COURBES COURANT-POTENTIEL

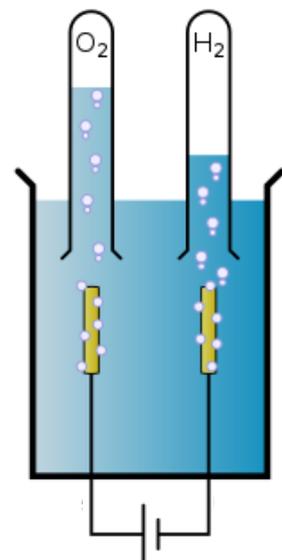
Considérons l'exemple de l'électrolyse de l'eau acidifiée par de l'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort, l'ion sulfate étant considéré comme électroinactif). Le pH est pris égal à 0.

Le caractère non spontané de la transformation permet de réaliser l'électrolyse sans séparer les compartiments comme dans une pile (il n'y a pas de risque qu'un échange d'électrons s'opère en l'absence du générateur).

Les couples en jeu sont :  $O_2/H_2O$  et  $H_2O/H_2$  (ou  $H^+/H_2$ ).

L'anode et la cathode sont ici en platine. Les surpotentiels seuil associés aux transformations de l'eau valent respectivement :

$$\begin{aligned} \eta_{a,seuil}(O_2/H_2O) &= 0,6 \text{ V} \\ \eta_{c,seuil}(H_2O/H_2) &= -0,1 \text{ V} \end{aligned}$$



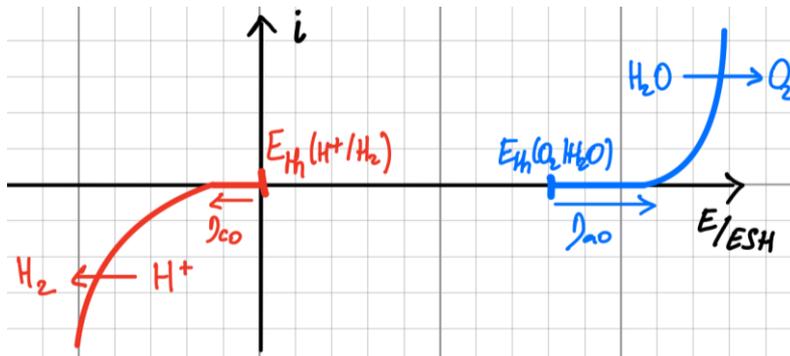
En prenant arbitrairement des valeurs de pressions partielles de gaz égales à la pression standard, et dans la mesure où le pH a été fixé à 0, il vient que les potentiels d'oxydoréduction sont égaux aux potentiels standard des deux couples.

$$u_{min,thermo} = \Delta E = 1,23 - 0 = 1,23V$$

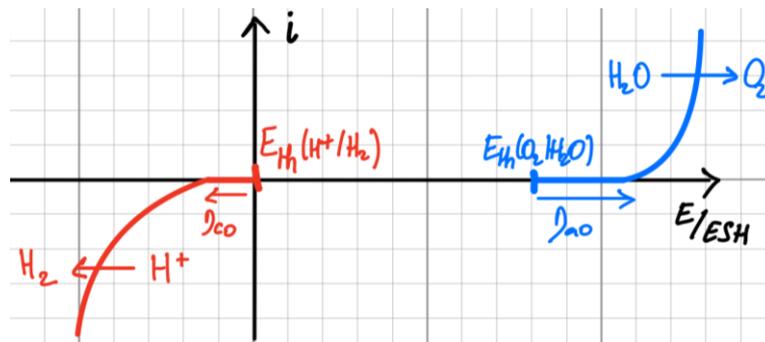


Déterminer, à partir d'une construction graphique, la tension minimale d'électrolyse (1<sup>ère</sup> construction) et la tension pour une intensité donnée (sans prise en compte de la chute ohmique, 2<sup>ème</sup> construction).  
Montrer que la vitesse de la réaction d'électrolyse est ici une fonction croissante de la tension imposée.

Tension minimale d'électrolyse ( $i = 0$ )



Tension d'électrolyse à intensité non nulle (sans prise en compte de la chute ohmique)



#### Tension du générateur pour la réalisation d'une électrolyse

La tension délivrée par le générateur lors d'une électrolyse doit être suffisamment élevée pour prendre en compte trois contributions :

- Une contribution thermodynamique :  $\Delta E_{Nernst}$
- Une contribution d'origine cinétique :  $\eta_a(i) - \eta_c(i)$
- Une contribution résistive (chute ohmique qui entraîne une déperdition d'énergie) :  $ri$

$$u_{gené} = \Delta E + \eta_a(i) - \eta_c(i) + ri$$

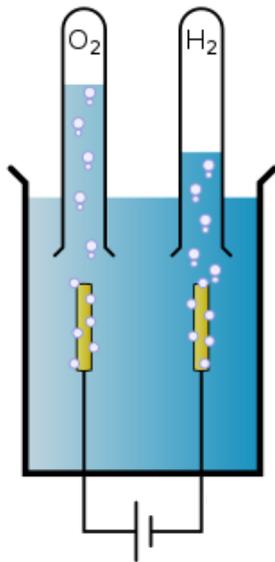
Dans tous les cas, la tension ne peut être inférieure à la somme des contributions thermodynamique et cinétique à courant nul :  $u_{gené} > \Delta E + \eta_{a,seuil} - \eta_{c,seuil}$

Augmenter la tension délivrée par le générateur tend généralement à augmenter la vitesse d'électrolyse.

La chute ohmique correspondant à la contribution résistive de l'électrolyte présents entre les électrodes. Elle peut être abaissée en réduisant la distance entre les électrodes et en utilisant un électrolyte support concentré en ions.



Symboliser sur le schéma les mouvements des porteurs de charge.  
Justifier le sens de branchement du générateur. Qualifier le rôle des deux électrodes.



## 2. Étude d'un exemple d'électrolyse dans l'hydrométallurgie du zinc

### Quelques généralités sur le zinc

- Abondance du zinc dans l'écorce terrestre : environ à 0,1 %
- Production annuelle : environ 12 millions de tonnes
- Applications : protection des aciers contre la corrosion, élaboration de laitons (alliage Cu-Zn), tôles (toitures)
- La source naturelle principale est la blende de formule ZnS. Les roches traitées peuvent contenir jusqu'à 20% en masse de zinc. Le minerai est loin d'être pur puisqu'il est entouré d'une gangue constituée de calcite  $\text{CaCO}_3$ , de dolomie  $\text{MgCO}_3$  et d'autres sulfures (PbS, FeS, CdS, CuS, ...).

Comme on le voit, des étapes d'isolement du zinc sont à prévoir avant d'envisager sa réduction en zinc métallique.

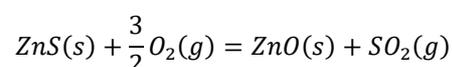
### Étape 1 : la flottation, obtention d'un concentré

Le but de cette première étape est d'éliminer la gangue pour concentrer le zinc.

Le minerai est finement broyé pour conduire à une poudre (granulométrie autour de 0,1 mm de diamètre). La poudre obtenue est mise en suspension dans l'eau en présence de tensioactifs et d'air insufflé depuis le bas du récipient, ce qui conduit à la flottation de la blende ZnS du fait de sa faible mouillabilité, tandis que la gangue se dépose au fond du récipient. La blende est récupérée à la surface du bassin sous forme d'un concentré solide contenant 40 à 60 % de zinc en masse.

### Étape 2 : le grillage, passage du sulfure de zinc à l'oxyde de zinc

Le concentré est chauffé en présence d'air pour transformer le sulfure de zinc en oxyde de zinc. Le dioxygène de l'air agit comme oxydant du soufre. La réaction modélisant cette transformation d'oxydoréduction par voie sèche s'écrit :



La transformation n'a lieu qu'à des températures supérieures à 700 °C (température d'allumage). À cette température, la transformation est totale ( $K(700^{\circ}\text{C}) \sim 10^{19}$ ).

Il est à noter que, dans ces conditions, les autres sulfures métalliques subissent des transformations analogues. La « calcine » obtenue est composée, outre l'oxyde de zinc, d'autres oxydes  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CuO}$  ... constituant ici des impuretés.

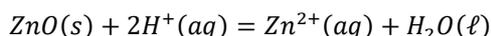
À partir de ce stade, la transformation de la calcine en zinc métallique pur peut s'opérer par deux voies :

- pyrométallurgie (traitement thermique par voie sèche, sans eau),
- hydrométallurgie (traitement en phase aqueuse).

À l'heure actuelle, 80 à 90 % de la production mondiale de zinc se fait par hydrométallurgie. L'avantage de cette méthode est qu'elle fournit du zinc pur sans raffinage ultérieur, à la différence du procédé par pyrométallurgie.

### Étape 3 : la lixiviation, passage des oxydes en solution

On appelle lixiviation la solubilisation d'un solide par action d'une solution aqueuse acide ou basique. Ici, la calcine (divers oxydes dont  $\text{ZnO}$ ) est traitée par de l'acide sulfurique à  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le zinc et les autres éléments métalliques passent alors en solution aqueuse sous forme cationique. La lixiviation de l'oxyde de zinc est modélisée par la réaction :



Il ne s'agit pas d'oxydo-réduction, mais d'échange de proton, le nombre d'oxydation du zinc restant égal à  $+II$ .

La solution aqueuse obtenue contient, à côté de l'anion sulfate, plusieurs cations :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ...

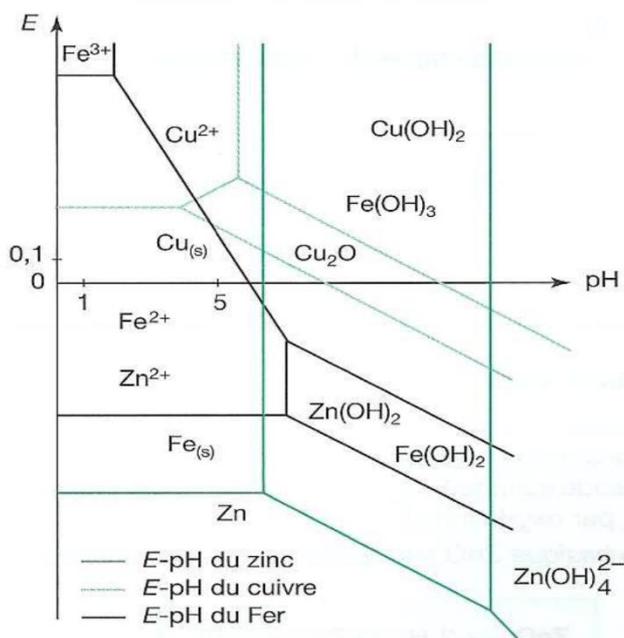
Le cation  $\text{Pb}^{2+}$  est facilement éliminé sous forme de sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4(s)$ , sel très peu soluble en milieu sulfate concentré. Par décantation, le plomb est ainsi séparé des autres éléments métalliques.

Les cations  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont également écartés lors de cette étape. L'injection d'air permet d'oxyder le cation  $\text{Fe}^{2+}$  en cation  $\text{Fe}^{3+}$ . Le pH est alors augmenté par ajout d'un excès d'oxyde de zinc  $\text{ZnO}$  qui agit ici en tant que base. L'avantage est que le contre-ion  $\text{Zn}^{2+}$  ne vient pas polluer le milieu. Le pH est ainsi remonté à la valeur de 5 ce qui suffit à faire précipiter l'hydroxyde de fer(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ , lui aussi éliminé par décantation/filtration.

La composition typique du lixiviat est :



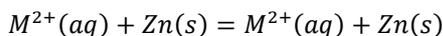
Justifier la fixation du pH à 5 pour éliminer le fer et l'appellation de précipitation sélective.



#### Étape 4 : la cémentation, transformation de certains ions métalliques en métaux natifs

On appelle cémentation la réduction d'un cation métallique par un métal réducteur. L'idée est que le zinc est beaucoup plus réducteur que la plupart des autres éléments métalliques présents sous forme de cations dans le lixiviat. L'introduction de poudre de zinc pendant plusieurs heures à 40-90 °C entraîne la réduction des cations métalliques en leur métaux correspondants, ce qui permet de les éliminer par décantation/filtration.

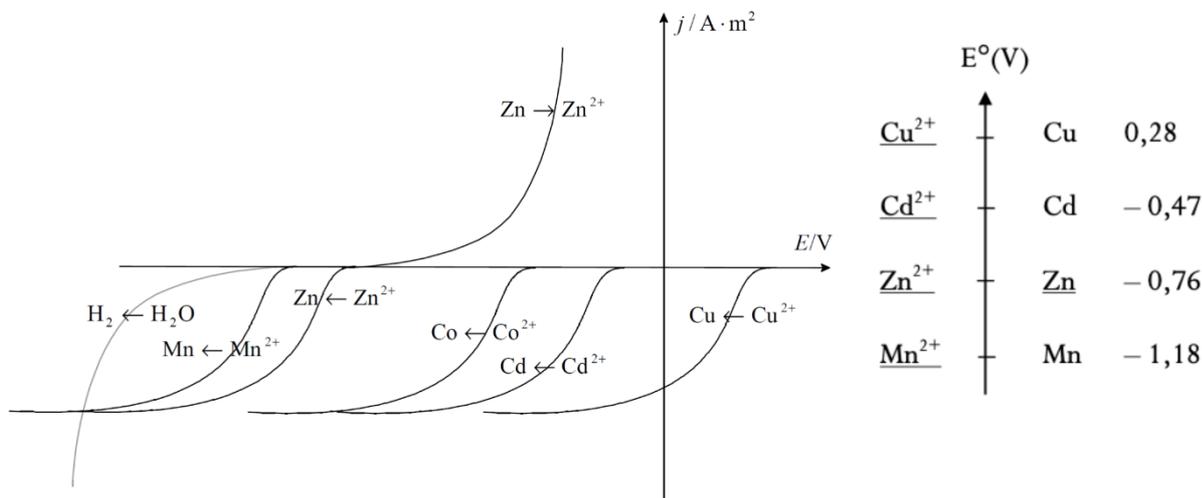
La cémentation relative à l'élément chimique  $M$  est modélisée par la réaction d'équation :



Pour la plupart des cations à éliminer, l'examen des courbes de polarisation permet d'identifier un potentiel mixte, associé à des intensités largement détectables. Les cations du cobalt, du cadmium et du cuivre sont ici réduits par la poudre de zinc. L'intérêt d'utiliser du zinc solide pour réaliser la cémentation est de n'ajouter aucune impureté métallique. L'utilisation d'un autre métal en tant que réducteur aurait conduit à la présence d'un nouveau cation étranger dans le milieu... qu'il aurait fallu éliminer ensuite.



**Illustrer le caractère spontané de la cémentation pour certains cations. Identifier les impuretés non éliminées par cémentation.**



Une fois la cémentation effectuée, la solution est filtrée et le ciment (poudre de zinc en excès, ainsi que les métaux formés par cémentation : cobalt, cadmium, cuivre, ...) est recyclé dans le but d'extraire et de valoriser les métaux qu'il contient.

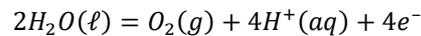
Le filtrat (solution aqueuse) contient principalement l'ion  $Zn^{2+}$  en milieu acide. Ne reste plus qu'à réduire cet ion en zinc métallique. Vu le caractère particulièrement réducteur du zinc, une électrolyse est nécessaire.

### Étape 5 : l'électrolyse, dernière étape vers le zinc métallique pur.

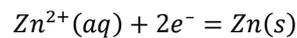
La dernière étape de l'hydrométallurgie est l'électrolyse de la solution aqueuse de sulfate de zinc.

Choix des électrodes :

- **Anode** : plomb recouvert d'oxyde de plomb  $PbO_2$  (peu cher, stable en milieu acide, le platine étant exclu pour des raisons de coût). Elle est siège de la réaction d'oxydation de l'eau en  $O_2$  ( $\eta_a = 0,7V$ ) :



- **Cathode** : elle doit être choisie soigneusement pour permettre la réduction de l'ion  $Zn^{2+}$  avant celle de l'eau. Ceci conduit à privilégier une cathode qui permette de contourner la prévision thermodynamique. En effet, la réduction de l'eau est plus favorable que celle de l'ion  $Zn^{2+}$ . L'électrode retenue doit induire un surpotentiel cathodique élevé pour la réduction de l'eau en  $H_2$  de manière à déplacer la courbe de réduction de l'eau à gauche de celle du cation  $Zn^{2+}$ . Une cathode en aluminium ou en zinc le permet, mais pas une cathode en Pt ( $\eta_{c,Zn} = -1 V$  contre  $\eta_{c,Pt} = -0,10 V$ ). Ainsi la cathode est siège de la réduction des cations  $Zn^{2+}$  en zinc solide.



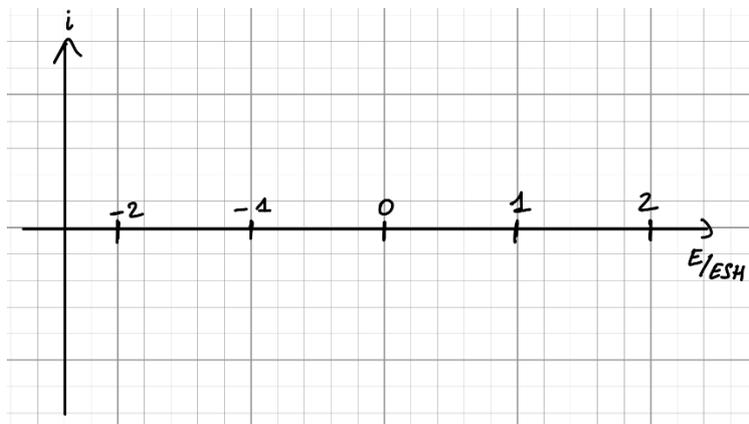
L'intérêt de la cémentation est ici rendu évident : si les ions  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Co^{2+}$  n'avaient pas été éliminés préalablement, ils auraient été réduits en leur métaux natifs à la surface de l'électrode de manière préférentielle par rapport au zinc. Le dépôt solide à la surface de la cathode aurait été constitué d'un mélange de zinc, cuivre, cobalt et cadmium.



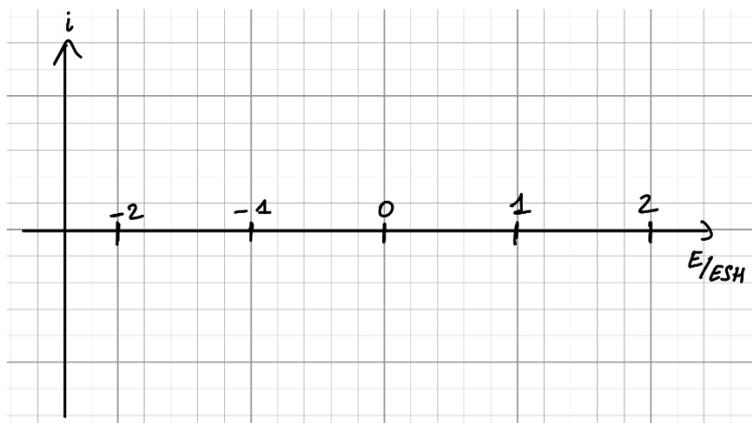
**Justifier le choix du métal servant de cathode par le tracé de courbes courant-potential impliquant d'une part, une anode en plomb, et d'autre part, une cathode en platine (schéma 1), ou en zinc (schéma 2).**

*Pour simplifier l'étude, on assimilera les potentiels d'oxydoréduction aux potentiels standard d'oxydo-réduction (activité des espèces prises égales à 1, pH = 0)*

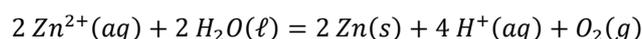
**Cas 1 : Anode en plomb ( $\eta_a = 0,7 V$  pour l'oxydation de l'eau) , cathode en platine ( $\eta_{c,Pt} = -0,10 V$  pour la réduction de l'eau)**



**Cas 2 :** Anode en plomb ( $\eta_a = 0,7 \text{ V}$  pour l'oxydation de l'eau) , cathode en zinc ( $\eta_{c,Zn} = 1,0 \text{ V}$  pour la réduction de l'eau)



La réaction modélisant le fonctionnement de l'électrolyse est dès lors :



La tension électrique minimale à appliquer entre les deux électrodes se décompose en plusieurs contributions :

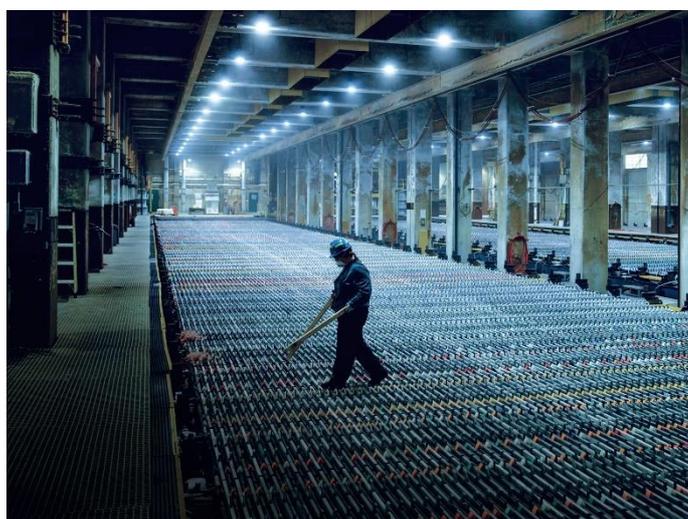
$$u_{\text{généré}} > \Delta E + \eta_{a,\text{seuil}} - \eta_{c,\text{seuil}}$$

$\Delta E$  est de l'ordre de  $\Delta E^\circ$  (le pH est proche de 0, les activités des autres espèces sont prises égales à 1) :  $\Delta E^\circ = 2 \text{ V}$

Les surpotentiels seuils sont respectivement  $0,7 \text{ V}$  et  $-0,1 \text{ V}$ , soit une tension minimale de l'ordre de  $2,8 \text{ V}$ .

La tension de travail effective retenue par les industriels est de l'ordre de  $3,5 \text{ V}$  afin d'augmenter la vitesse de formation de zinc. Ce choix est aussi guidé par la nécessité de compenser la chute ohmique.

D'un point de vue pratique, l'électrolyse est réalisée avec une densité surfacique de courant de l'ordre de  $700 \text{ A/m}^2$ , la cellule d'électrolyse étant constituée de 86 cathodes de  $2 \text{ m}^2$  d'aire chacune. Chaque cellule produit 3 tonnes de zinc par jour. Le zinc est réduit au contact de la cathode et est récupéré par simple pelage mécanique. Après fusion et moulage il est obtenu sous forme de lingots de  $25 \text{ kg}$ , avec une pureté estimée à  $99,99 \%$ .



*Un hall d'électrolyse pour la production de zinc*

## Notion de rendement faradique

Comme il a été vu, la totalité du courant d'électrolyse ne sert pas uniquement à réaliser la réduction du zinc. Il est donc important de quantifier le rendement en courant de la cellule électrolytique. Le courant utile étant directement relié à la masse de zinc formé, il est possible d'évaluer le rendement en courant à partir de données de productions industrielles.

Dans les conditions industrielles actuelles, le rendement faradique moyen pour l'électrolyse du zinc est d'environ 90%.



### Rendement en courant

On appelle rendement faradique  $\rho_F$  (ou rendement en courant) la grandeur définie par :

$$\rho_F = \frac{i_{\text{utile}}}{i_{\text{débitée}}}$$

Dans le cas d'une électrolyse ayant pour but de former un dépôt métallique, le rendement faradique s'écrit :

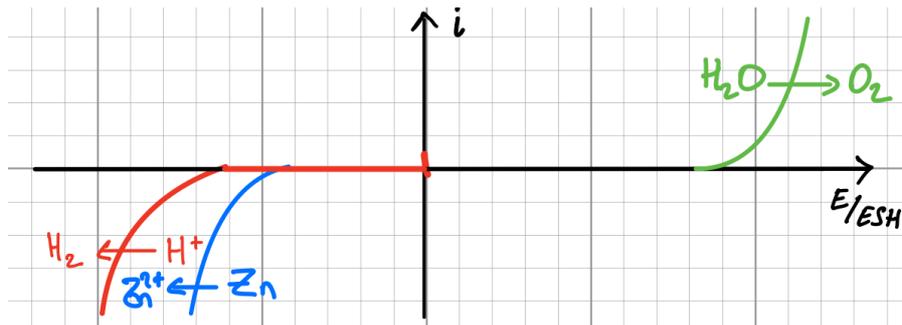
$$\rho_F = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{maximale possible}}}$$



Exprimer et calculer le rendement faradique en fonction du courant surfacique  $j$  et de l'aire  $S$  de la cathode, et de la durée d'électrolyse  $\Delta t$ . ( $M_{\text{Zn}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $F = 9,65\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



Avec les courbes courant-potentiel ci-dessous, justifier que le rendement faradique ne soit pas égal à 100%.



### 3. Étude d'un exemple d'accumulateur : l'accumulateur nickel-cadmium

Un accumulateur électrochimique est un système pouvant fonctionner en récepteur (lors de sa charge) et en générateur (lors de sa décharge), permettant ainsi de stocker temporairement l'énergie sous forme chimique pour la restituer ultérieurement sous la forme d'un travail électrique. Lors de la charge, le système chimique est le siège d'une électrolyse, alors qu'en décharge, il se comporte comme une pile.



#### Constitution de l'accumulateur nickel-cadmium

L'accumulateur nickel-cadmium (souvent qualifié de pile rechargeable) peut être représenté par la chaîne électrochimique suivante (la polarité est donnée lorsque que l'accumulateur se comporte comme une pile).



Le système est constitué d'une électrode de cadmium solide (réducteur du couple  $\text{Cd(OH)}_2\text{(s)}/\text{Cd(s)}$ ) et d'une électrode de platine (associée au couple  $\text{Ni(OH)}_2\text{(s)}/\text{NiOOH(s)}$ ). L'électrolyte est une solution concentrée d'hydroxyde de potassium, de pH proche de 14. Il n'y a pas de système séparateur (membrane, pont salin, ...) dans cette pile car les partenaires des deux couples sont des solides au contact des électrodes. Le risque de mélange est écarté.

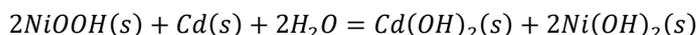
### Utilisation en tant que pile (énergie stockée sous forme chimique → travail électrique)

Lors de la décharge, les électrons circulent à l'extérieur de la pile, du pôle – au pôle +. L'électrode de cadmium est le siège d'une libération d'électrons (il s'y déroule une oxydation, c'est l'anode) et celle de platine est le siège d'une utilisation des électrons (il s'y déroule une réduction, c'est la cathode).

On en déduit le sens des réactions électrochimiques spontanées aux électrodes.

- Cathode :  $2NiOOH(s) + 2H^+ + 2e^- = 2Ni(OH)_2(s)$  Potentiel d'électrode  $E_{1e} = 0,38 V$
- Anode :  $Cd(s) + 2H_2O = Cd(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e^-$  Potentiel d'électrode  $E_{2e} = -0,91 V$

Équation de réaction modélisant le fonctionnement de l'accumulateur lors de sa décharge :



La tension à vide (force électromotrice) prévue par la thermodynamique est  $\Delta E_e = 1,29 V$ .

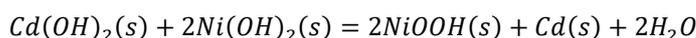
En pratique, la tension de décharge observée pour de faibles intensités est de 1,2 V, ce qui traduit des surtensions d'origine cinétique plutôt faibles et une faible résistance interne.

### Charge de l'accumulateur (travail électrique → stockage d'énergie sous forme chimique).

Il y a ici inversion des pôles grâce au branchement d'un générateur qui impose un sens différent au courant. Cette fois, le pôle – du *générateur* (qui n'est plus l'accumulateur car celui-ci joue désormais le rôle de récepteur) fait circuler les électrons vers l'électrode de cadmium pour qu'il s'y déroule la réduction de  $Cd(OH)_2$ . Le pôle + du générateur reçoit des électrons provenant de de l'électrode de platine où il se déroule l'oxydation de  $Ni(OH)_2$ .

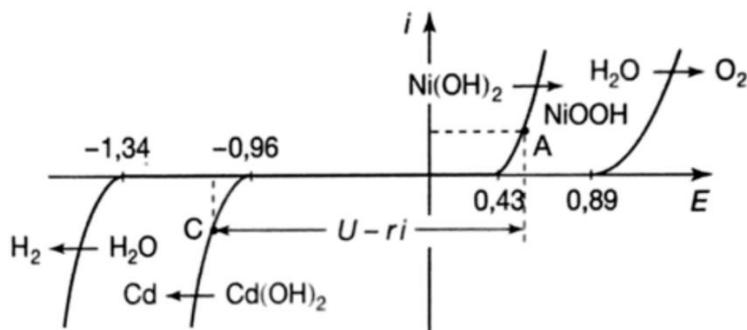
- Cathode :  $Cd(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e^- = Cd(s) + 2H_2O$
- Anode :  $2Ni(OH)_2(s) = 2NiOOH(s) + 2H^+ + 2e^-$

Équation de réaction modélisant le fonctionnement de l'accumulateur lors de sa charge :



La tension minimale à appliquer du point de vue de la thermodynamique est  $u = 1,29 V$ . En pratique, la tension imposée est plutôt de l'ordre de 1,50 V afin de tenir compte des surpotentiels et de la chute ohmique, tout en accélérant le processus sans induire des réactions compétitives. En effet, une tension trop élevée pourrait entraîner l'électrolyse de l'eau au sein de la pile, aboutissant à la formation de gaz et à une diminution du rendement faradique.

Les courbes de polarisation pour le système en charge sont présentées ci-dessous.



### Pertes énergétiques

Les principales pertes d'énergie sont dues à l'effet Joule liée à la résistance interne de l'accumulateur.

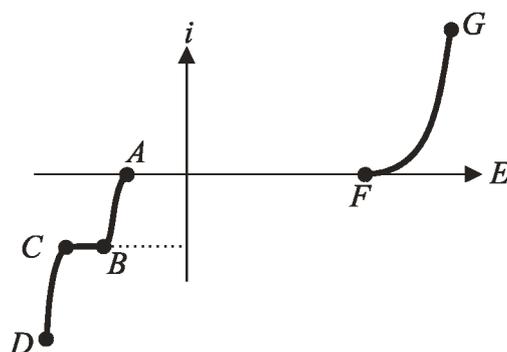
De l'ordre de 100 mW pour l'accumulateur Ni-Cd, la résistance interne augmente à basse température, mais également avec le nombre de cycles de charge/décharge. Dès lors, la tension aux bornes de l'accumulateur quand il joue le rôle de générateur diminue avec le nombre de cycles d'utilisation.

## Exercice d'application

On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), de concentration égale à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  et de  $\text{pH} = 5$ . L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m.  $e$ .



- 1) Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- 2) Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m.  $e$ . On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- 3) D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
- 4) En pratique, pour un courant de  $1,8 \text{ A}$ , il faut ajouter des surpotentiels anodique et cathodique respectivement égales à  $0,6 \text{ V}$  et  $-0,1 \text{ V}$  en plus d'un complément de tension noté  $U_r = 0,15 \text{ V}$ .
  - a) A quoi peut correspondre la tension supplémentaire  $U_r$  ?
  - b) Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- 5) En considérant le rendement faradique égal à  $100 \%$ , quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de  $1,8 \text{ A}$  ?
- 6) En réalité, la masse déposée est de  $1,75 \text{ g}$ . Quelle est la raison de la différence observée ?
- 7) La figure 10 donne l'allure des courbes intensité-potential obtenues expérimentalement.



- a) Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox.
- b) Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

### Données

#### Constantes physiques universelles

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Constante de Faraday:  $1 \text{ Faraday} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1} = N.e$  ( $e$  = charge élémentaire d'un proton).

#### Potentiers d'oxydo-réduction

$E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,000 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$  ;  $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,23 \text{ V}_{\text{ESH}}$ .

On assimilera  $\frac{RT}{F} \cdot \ln(x)$  à  $0,06 \cdot \log(x)$ .

#### Grandeurs associées à quelques corps

Masse molaire de l'hydrogène:  $1 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire de l'oxygène:  $16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire de l'azote:  $14 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse molaire du nickel:  $58,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .