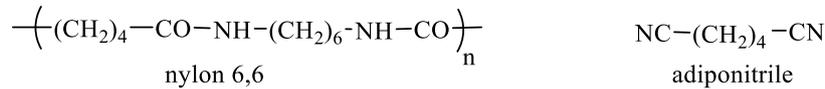


TD11 : Cinétique des réactions électrochimiques -Applications

Exercice 1 La synthèse du polyamide-6,6 ou nylon 6,6 passe par l'intermédiaire de l'adiponitrile (ou hexadinitrile)



L'un des procédés de synthèse de l'adiponitrile, le procédé Monsanto, consiste à réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acrylonitrile $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$. Les électrodes (inattaquables) sont en acier pour l'anode et en cadmium pour la cathode. La solution électrolytique est une émulsion d'acrylonitrile à 20 % dans l'eau, contenant un sel d'ammonium quaternaire électro-inactif.

1) À quelle électrode a lieu la formation d'adiponitrile ? Quelle réaction a lieu à l'autre électrode ? Faire un schéma de la cellule d'électrolyse en indiquant le sens de circulation des porteurs de charges.

2) On note $E_{1\text{éq}}$ et $E_{2\text{éq}}$ les potentiels de Nernst des deux couples mis en jeu dans cette électrolyse. Dans des conditions données $E_{1\text{éq}} - E_{2\text{éq}} = 2,5 \text{ V}$. La tension réellement appliquée aux bornes des électrodes est de 3,8 V. À quels phénomènes correspond la différence entre ces deux valeurs ? Donner l'allure de la courbe intensité-potentiel.

3) On effectue l'électrolyse pendant une heure avec un courant d'intensité constante égale à 25 A. Quelle quantité de matière d'adiponitrile peut-on espérer obtenir dans ces conditions ? La quantité obtenue est plus faible. Quelle explication peut-on donner ?

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

4) Comment obtenir le polyamide-6,6 à partir d'adiponitrile ?

Exercice 2 :

Le nickelage de pièces en fer ou en acier est utilisé pour protéger celles - ci de la corrosion ; on distingue le nickelage chimique et le nickelage électrochimique.

Données

Potentiels standard à 25°C à pH=0

$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni} : -0,25 \text{ V}$ $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe} : -0,44 \text{ V}$ $\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{H}_2\text{PO}_2^- : -0,75 \text{ V}$

Masses molaire atomique: $\text{Ni} : 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Masse volumique du nickel : $8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ charge élémentaire $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

I Nickelage chimique

1. Peut-on obtenir un dépôt de nickel en plongeant une lame de fer dans une solution d'ions nickel(II) ? Si oui calculer la constante d'équilibre de la réaction correspondante.

2. Industriellement, on prépare une solution en mélangeant une solution de chlorure de nickel(II) et une solution d'hypophosphite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_2^-$) toutes deux à la concentration de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le pH est amené à 4 avec une solution tampon adéquate. Cette solution semble inerte.

2a. Montrer qu'une réaction devrait se produire lors de la préparation de la solution : écrire son équation.

2b. A quoi peut-on attribuer l'apparente inertie observée ?

2c. Lorsqu'on plonge une lame de fer ou d'acier dans cette solution, la lame se recouvre d'un dépôt de nickel très régulier et très résistant. Interpréter alors la formation du dépôt de nickel sur la lame de fer ou d'acier.

II. Nickelage électrochimique

On réalise un dépôt électrolytique de nickel à partir d'une solution d'ions nickel à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

La solution utilisée a un $\text{pH} = 4,0$; le potentiel cathodique est noté E_{cath} .

Deux réactions sont observées à la cathode lors de cette opération. La densité de courant total est $j = 5,0 \text{ A.dm}^{-2}$. Le surpotentiel η_{Ni} de dépôt du nickel est donnée par la relation de Tafel

$$\eta_{\text{Ni}} = -0,15 \log |j_{\text{Ni}}| - 0,31$$

avec η_{Ni} en volt (V) et j_{Ni} en ampère par décimètre-carré (A.dm^{-2})

On admettra que le surpotentiel, à courant nul, du couple H^+/H_2 est nulle sur le nickel.

1. Ecrire les équations des deux réactions électrochimiques qui ont lieu à la cathode.
2. Rappeler, en s'aidant éventuellement d'un schéma, la définition du surpotentiel cathodique relatif au nickel.

Tracer le graphe $j_{\text{Ni}} = f(E_{\text{cath}})$ pour la réduction du nickel pour $|j_{\text{Ni}}|$ compris entre 0 et 5 A.dm^{-2} .

Ce graphe sera fourni

3. Le potentiel cathodique est fixé à la valeur $E_{\text{cath}} = -0,65 \text{ V}$.

- Déterminer la valeur de la densité de courant relative au dépôt de nickel j_{Ni} dans ces conditions.
- En déduire le rendement cathodique du dépôt de nickel. Pourquoi n'est-il pas de 100 % ?
- Calculer alors la vitesse du dépôt de nickel, v_d , en micromètres par minutes ($\mu\text{m.min}^{-1}$).

Exercice 3 : Pour réaliser un dépôt de cuivre mat, on peut utiliser un bain qui contient 200 g/L de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$) et 50 g/L d'acide sulfurique et effectuer l'électrolyse avec comme anode une électrode de cuivre.

1. Sachant que la valeur du pH est proche de 1,5, déterminer les concentrations des espèces ioniques en solution.

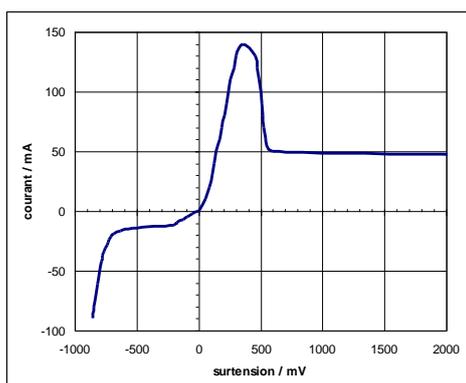
2. On a représenté ci-dessous une partie de la courbe intensité-surtension d'une électrode de cuivre dans une solution de sulfate de cuivre en présence d'acide sulfurique.

Donner les équations des réactions ayant lieu aux électrodes pour les points repérés par des flèches A, B et C. Quel est le phénomène qui a lieu lorsque la surtension est comprise entre -300 mV et -400 mV ? Même question pour une valeur de surtension égale à 1000 mV .

3. On réalise l'électrolyse de cette solution, avec deux électrodes en cuivre identiques à celle utilisée à la question précédente reliées à un générateur de tension ou de courant. D'après la figure 1, indiquer la valeur de la tension mesurée entre les électrodes lorsque le courant d'électrolyse est égal à 30 mA ; donner les équations des réactions aux électrodes (on précisera si nécessaire la proportion entre les différentes réactions à une même électrode).

4. En réalité, lors de l'expérience, la valeur de la tension mesurée entre les électrodes n'est pas égale à celle déterminée à la question précédente. Justifier ce phénomène.

Figure 1 : Courbe intensité - surtension d'une électrode de cuivre.



Masses molaires

H_2SO_4 : 98 gmol^{-1}

($\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$) : $249,5 \text{ gmol}^{-1}$

H_2SO_4 : diacide

1ère acidité forte et $\text{pKa} (\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 2$