

I- Pour s'entraîner après avoir appris le cours (corrigés disponibles sur PrepaBellevue)

Exercice 1 : L'aluminium de première fusion est produit industriellement par le procédé Hall Héroult inventé en 1886. Ce procédé consiste en la réduction par électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue à 1230 K dans une cuve en carbone graphite, matériaux constituant les électrodes, par passage d'un courant électrique continu de haute intensité (350 kA) sous une tension de 4 V. Dans ces conditions, la production d'aluminium atteint 2,7 tonnes par jour. La cryolithe correspond à la formule AlF_3 , 3NaF ($T_{\text{fus}} = 1284 \text{ K}$) et présente une densité de 2,2. Par ailleurs, un dégagement gazeux de CO_2 est observé lors de cette réaction. L'aluminium de deuxième fusion est quant à lui produit à partir d'aluminium recyclé et couvre environ un tiers de la consommation mondiale annuelle. Il faut 650 kWh pour fabriquer une tonne d'aluminium de deuxième fusion. d'après *Techniques de l'Ingénieur, 1992, référence M2340*

Sauf données contraires, on considérera les couples d'oxydo-réduction comme rapides sur les électrodes envisagées. On travaille à $\text{pH} = 0$, les données nécessaires à la résolution des questions sont situées en fin d'énoncé.

- Rappeler la définition d'un système rapide sur une électrode donnée. Donner l'allure des courbes courant-potential $i = f(E/\text{ESH})$ pour les couples $(\text{Mn}^{2+}(\text{aq})/\text{Mn}(\text{s}))$ sur le métal $\text{Mn}(\text{s})$ pour les systèmes $\text{Al}^{3+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}(\text{s})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ ainsi que l'allure des courbes courant cathodique-potential du couple H^+/H_2 sur les quatre métaux précédents.
- À partir des courbes $i = f(E/\text{ESH})$, expliquer pourquoi il n'est pas possible de réaliser l'électrodéposition d'aluminium métal $\text{Al}(\text{s})$ à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques correspondants, alors que cela est tout à fait faisable pour $\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Ni}(\text{s})$ et même $\text{Zn}(\text{s})$.
- Indiquer la composition physico-chimique du mélange alumine/cryolithe. Expliquer les intérêts d'effectuer l'électrolyse de l'alumine en utilisant un composé ionique tel que la cryolithe.
- Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse de l'alumine sur électrodes en graphite en veillant à préciser l'état physique des différents constituants.
- Rappeler la définition d'une électrolyse. En considérant que, dans le sel fondu, l'aluminium est sous forme d'ions, écrire les demi-équations électroniques des processus électrochimiques ayant lieu au niveau de chacune des électrodes, en les nommant et en précisant leur polarité. Commenter alors la durée de vie des électrodes.
- Indiquer où se retrouve l'aluminium produit et proposer une solution technique pour le récupérer en cours de procédé.
- Calculer le rendement faradique de l'électrolyse ainsi que l'énergie électrique (en kWh) dépensée en 24 h.
- Calculer combien représente l'énergie économisée lors du recyclage, en pourcentage du coût énergétique, en se référant à la production d'une tonne d'aluminium de deuxième fusion par rapport à celle d'aluminium de première fusion.

Données : Potentiels standard d'oxydo-réduction par rapport à l'ESH :

Couple redox	Al^{3+}/Al	Cu^{2+}/Cu	Ni^{2+}/Ni	Zn^{2+}/Zn	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
E° / V	-1,70	0,34	-0,25	-0,76	0,00	1,23

Valeurs de surpotential cathodique η_c ($i = 0 \text{ A}$) pour le couple H^+/H_2 sur différentes électrodes :

Métal	$\text{Al}(\text{s})$	$\text{Cu}(\text{s})$	$\text{Ni}(\text{s})$	$\text{Zn}(\text{s})$
η_c / V	-0,8	-0,5	-0,4	-0,9

Exercice 2 : Après un traitement chimique, l'or peut être obtenu à un titre supérieur à 995/1000. Pour obtenir de l'or de grande pureté, on opère par électrolyse à anode soluble.

Cette méthode permet d'obtenir de l'or à 999,9/1000.

On admettra que le métal à purifier contient uniquement Au et Ag, et que l'électrolyte est une solution aqueuse contenant : H_2O , H^+ , Cl^- et Au^{3+}

1- Quelles sont les réactions électrochimiques pouvant se produire à la cathode et à l'anode ? En supposant que toutes les réactions électrochimiques sont des systèmes rapides, sauf l'oxydation de l'eau (surpotentiel = 0,5V), tracer (approximativement) les courbes intensité-potentiel pour ces réactions.

2- Quelle est l'équation-bilan de l'électrolyse lorsqu'une différence de potentiel de 0,5 V est appliquée entre les deux électrodes ? Comment varie la concentration en ion Au^{3+} dans la solution ? Justifier le terme d'électrolyse à anode soluble.

3- Pour une densité de courant de 600 A.m^{-2} , on applique une différence de potentiel de 0,64 V. Déterminer la consommation massique d'énergie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire au raffinage de 1 kg d'or. (On considère que le rendement faradique est de $\rho_f = 0,965$).

Potentiels standard à 298 K:

$M(\text{Au}) = 197 \text{ mol.L}^{-1}$

$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au(s)}) = 1,50 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

$E^\circ(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}) = 0,22 \text{ V}$. $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$

Exercice 3 : Procédé de dépôt électrochimique

Les procédés électrochimiques peuvent être mis en jeu pour la purification des métaux : c'est le cas notamment de la méthode dite d'anode soluble. L'électrochimie peut également être mise à profit pour lutter contre la corrosion : par exemple, un métal comme le fer peut être recouvert par un dépôt d'un métal plus noble comme le nickel. Ce procédé, appelé nickelage électrochimique, fait l'objet de cette partie du problème.

On se place à $T = 298 \text{ K}$ et $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

On donne les potentiels standard des couples suivants à 298 K par rapport à l'ESH (Electrode Standard Hydrogène) :

	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni(s)}$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe(s)}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
$E^0 \text{ (V)}$	0	1,23	-0,25	-0,43	2,01

Les ions SO_4^{2-} ne sont pas électro-actifs pour la réduction dans les solutions aqueuses envisagées dans ce problème.

On rappelle que la première acidité de H_2SO_4 est forte dans l'eau, alors que sa deuxième acidité est décrite par la constante $K_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-2}$.

Enfin, on prendra $\frac{RT \ln 10}{F} = 0,06 \text{ V}$ et pour constante d'autoprotolyse de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

1-Un litre de solution de concentration $c_0 = [\text{Ni}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est obtenu en ajoutant à un litre d'eau pure et neutre 0,1 mol. de NiSO_4 sans variation de volume : ce sel est totalement soluble dans l'eau. Montrer que cette préparation ne conduit pas à une variation de pH. Pour cela, vous pourrez notamment vous appuyer sur des considérations d'électroneutralité et de conservation de la matière.

2- Les ions Ni^{2+} peuvent précipiter sous la forme de l'espèce neutre hydroxyde.

2a-Donner l'équation de précipitation de cet hydroxyde.

2b-Le produit de solubilité de l'hydroxyde de nickel (II) est $K_s = 10^{-15}$. En déduire la valeur de la solubilité du nickel au pH de la solution préparée à la question III-1.

2c-Quel moyen peut être utilisé pour augmenter la solubilité de l'ion Ni^{2+} en solution aqueuse ?

3-La solution préparée à la question III-1 est acidifiée jusqu'à un pH = 4 par addition, supposée sans variation de volume, d'acide sulfurique pur. Quelle quantité d'acide faut-il ajouter pour réaliser cette opération ?

4-Un électrolyseur est utilisé pour réaliser un dépôt de nickel sur une lame de fer à partir de la solution d'ions Ni^{2+} préparée ci-dessus. Faire un schéma de principe de l'électrolyseur dans le cas d'une contre-électrode en Pt à la lame de fer. Indiquer sur ce schéma l'anode et la cathode en précisant la polarité.

5- Donner les demi-équations redox des réactions envisageables à chacune des électrodes.

Quels sont leurs potentiels standard apparents E^{0*} à pH = 4 ? On rappelle que le potentiel standard apparent est la valeur du potentiel de Nernst lorsque l'activité de tous les constituants autres que les ions H^+ est égale à 1.

6- Tracer l'allure des courbes de polarisation intensité – potentiel ($i = f(V_{ESH})$) pour chacune des réactions considérées à la question précédente en supposant tout d'abord les systèmes rapides. Pour chaque couple, on assimilera le potentiel d'équilibre et le potentiel standard apparent.

On se placera dans le cadre de cette hypothèse pour toute la suite. Des surtensions anodiques et cathodiques sont en réalité observées et elles n'excèdent pas en valeur absolue 0,5 V. Ainsi, lors de l'électrolyse, une des électrodes se trouve être le siège de deux réactions concurrentes.

7- Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement aux électrodes ? En déduire la réaction bilan associée à la formation du dépôt de nickel.

8- Le potentiel de l'électrode où se produit la réduction des ions Ni^{2+} est mesuré en cours d'électrolyse à $-0,65$ V. Décrire un montage permettant de mesurer ce potentiel d'électrode.

Quelle est la surtension η_{Ni} associée à la réduction des ions Ni^{2+} ? Que pouvez-vous en déduire de la surtension d'électrode associée à la réaction concurrente de celle de réduction des ions Ni^{2+} ?

La vitesse de dépôt du nickel, notée ϑ_{Ni} , supposée constante, est définie comme la variation d'épaisseur e du dépôt sur l'électrode de fer en fonction du temps. L'intensité du courant I utile à la formation de ce dépôt ne représente qu'une fraction τ du courant total d'électrolyse I_T : τ définit le rendement de dépôt du nickel.

9- Déterminer l'expression littérale de ϑ_{Ni} en fonction de I , de la masse molaire de nickel $M(Ni)$, de sa masse volumique $\rho(Ni)$, de la constante de Faraday F et de la surface S de l'électrode en fer.

10- L'augmentation progressive du courant total d'électrolyse I_T conduit aux observations suivantes :

- tout d'abord τ augmente avec le courant
- pour de fortes intensités I_T , on observe une chute du rendement de dépôt.

Commenter chacune de ces observations en vous appuyant sur une analyse des courbes de polarisation, limitées aux réactions se produisant sur la lame de fer.

Exercice 4 : Cette partie étudie le principe de l'électrolyse sur l'exemple de l'électrolyse de l'eau de mer pour obtenir une solution aqueuse diluée d'hypochlorite de sodium ($Na^+(aq)$, $ClO^-(aq)$). Ce procédé permet par exemple de traiter l'eau de mer avant son utilisation dans une usine de dessalement ou comme fluide réfrigérant dans une centrale de production d'électricité. L'action biocide des ions hypochlorite empêche alors le développement de microorganismes ou d'algues dans les installations.

Caractéristiques d'une cellule d'électrolyse industrielle fonctionnant en régime permanent :

- aires identiques de la cathode et de l'anode : 120 dm^2
- $pH = 8,0$
- température : 20°C
- densité de courant : $3,3 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
- tension aux bornes de la cellule : $3,7 \text{ V}$
- débit d'eau de mer entrant : $3,6 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$
- production d'hypochlorite de sodium : $503 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$
- teneur en chlorure de sodium de l'eau de mer : $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- cathode et anode de titane platiné

1. Écrire l'équation de la réaction électrochimique correspondant à la formation des ions hypochlorite. À quelle électrode a-t-elle lieu ?
2. Quelle est la réaction électrochimique principale ayant lieu à l'autre électrode ?
3. Quel est le taux de conversion des ions chlorure en ions hypochlorite à la sortie de la cellule industrielle d'électrolyse étudiée ?
4. Déterminer la tension minimale d'électrolyse à imposer aux bornes de la cellule industrielle étudiée, en supposant que la composition de la solution contenue dans la cellule est identique à celle de la solution sortant de la cellule. Comparer ce résultat à la tension effectivement appliquée.
5. Définir le rendement faradique de production d'hypochlorite de sodium et déterminer celui-ci pour la cellule d'électrolyse industrielle étudiée.
6. Identifier les réactions parasites susceptibles de se produire aux deux électrodes. Comment interpréter la bonne sélectivité de cette électrolyse ?
7. Représenter l'allure des courbes courant-potentiel pour tous les couples présents (ceux intervenant dans la réaction d'électrolyse et les autres) en précisant les potentiels d'équilibre. Illustrer sur le schéma le fonctionnement de la cellule d'électrolyse industrielle lorsqu'un courant i circule dans celle-ci.

Données à 298 K

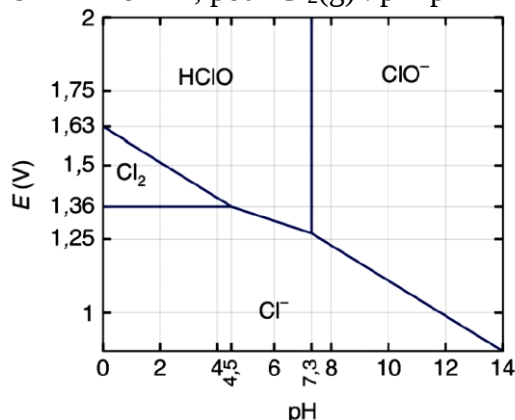
Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$; Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard : $E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}(\text{s})/\text{Na}^+(\text{aq})) = -2,71 \text{ V}$

Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Cl : 35,5 ; O : 16 ; Na : 23

Diagramme potentiel/pH simplifié du chlore : *Conventions de frontière pour chaque espèce dissoute*

$\text{HOCl}(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$: $c = c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pour $\text{Cl}_2(\text{g})$: $p = p^\circ = 1 \text{ bar}$.



Exercice 5 :

AscH_2 est l'acide ascorbique, Asc l'acide déshydroascorbique.

Constantes d'acidité à 25 °C

Acide ascorbique AscH_2 : $\text{p}K_{a1} = 4,1$; $\text{p}K_{a2} = 11,8$.

Acide phosphorique H_3PO_4 : $\text{p}K_{a1} = 2,1$; $\text{p}K_{a2} = 7,2$; $\text{p}K_{a3} = 12,3$.

Masse molaire Acide ascorbique : $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour illustrer le principe de la détection et du dosage d'un virus par une électrode d'or fonctionnalisée, on étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique (vitamine C) contenu dans un comprimé de Vitascorbor 500®. On utilise pour cela une électrode d'or fonctionnalisée à l'aide de chlorhydrate de cystéamine¹.

- Justifier que l'acide ascorbique, noté $\text{Asc}_{(\text{aq})}$, et l'acide déshydroascorbique, noté $\text{AscH}_{2(\text{aq})}$, (figure 2) appartiennent à un couple oxydant-réducteur.
- L'acide ascorbique est utilisé comme additif alimentaire (E300). Justifier son rôle antioxydant.

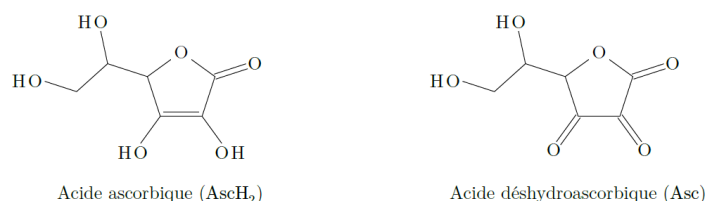


Figure 2

Tracé de la courbe courant-potential complète

On commence par tracer la courbe courant-potential complète d'une électrode d'or fonctionnalisée par le chlorhydrate de cystéamine plongeant dans un électrolyte contenant de l'acide ascorbique. On réalise pour cela un montage à trois électrodes dont les caractéristiques sont décrites ci-dessous.

— *Électrode de travail* : Fil d'or nanoporeux traité par une solution aqueuse de chlorhydrate de cystéamine à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pendant une heure.

— *Contre-électrode* : Acier inoxydable.

— *Électrode de référence* : AgCl/Ag saturée en chlorure de potassium, potentiel $E_{\text{ref}} = 0,20 \text{ V}$.

— *Électrolyte* : 50,0 mL d'acide chlorhydrique à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans lesquels ont été dissous $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4) et $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure de sodium.

La solution est désaérée avant et pendant les mesures par bullage de diazote pour enlever le dioxygène dissous. Une pointe de spatule d'acide ascorbique (AscH_2) est dissoute dans l'électrolyte avant le début des mesures. La courbe obtenue est présentée sur la figure 3.

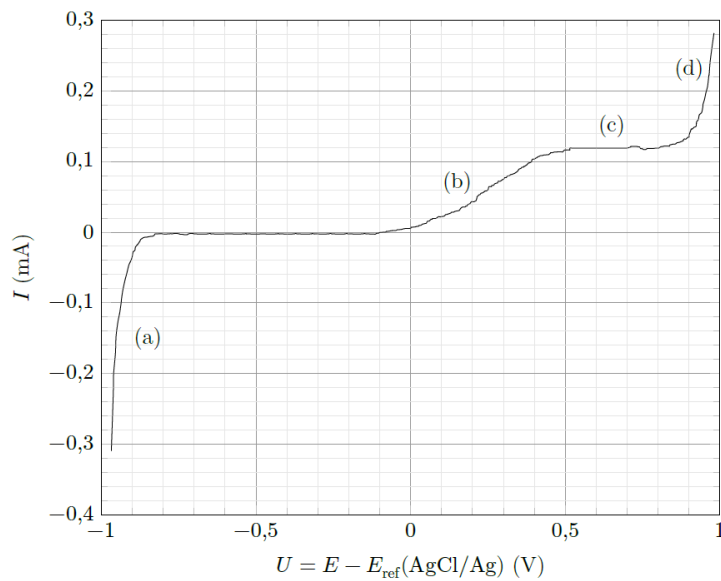


Figure 3 Courbe courant-potential complète d'une solution d'acide ascorbique avec électrode de travail en or fonctionnalisée

3. Réaliser un schéma légendé du dispositif expérimental utilisé pour tracer la courbe courant-potential complète représentée sur la figure 3.
4. Déterminer la composition de l'électrolyte à l'équilibre ainsi que son pH avant la dissolution de l'acide ascorbique et en déduire sous quelle forme se trouve l'acide ascorbique une fois dissous dans ce dernier.
5. Expliquer l'allure de la courbe de la figure 3 en détaillant les phénomènes électrochimiques se produisant aux endroits de cette courbe repérés par les lettres (a), (b), (c) et (d).
6. Estimer la surtension seuil cathodique du couple $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$ et la surtension seuil anodique du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$ sur l'électrode en or fonctionnalisée utilisée dans cette expérience.

Détermination de la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé

On étudie le dosage électrochimique de l'acide ascorbique contenu dans un comprimé de Vitascorbol 500® à l'aide d'une électrode d'or fonctionnalisée par du chlorhydrate de cystéamine. Le fabricant indique sur l'emballage qu'un comprimé contient 500 mg d'acide ascorbique.

Étape 1

On trace plusieurs courbes courant-potential en se plaçant dans les mêmes conditions que celles présentées pour le tracé de la figure 3.

On ajoute dans l'électrolyte 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L^{-1} . On enregistre la courbe courant-potential en réalisant, en 60 secondes, un balayage en potentiel de $-0,10 \text{ V}$ à $+0,60 \text{ V}$ par rapport à l'électrode de référence. La variation des quantités de matière dans le milieu réactionnel due au tracé de la courbe courant-potential est parfaitement négligeable.

On ajoute ensuite à nouveau 1,0 mL d'une solution aqueuse d'acide ascorbique à la concentration molaire de 20 mmol.L^{-1} et on enregistre la courbe courant-potential que l'on superpose à la précédente.

On réitère ces opérations jusqu'à ce que le volume total de solution d'acide ascorbique ajouté soit de 6,0 mL. On obtient le faisceau de courbes de la figure 4.

Étape 2

On introduit 40 mg d'un comprimé de Vitascorbol 500[®], dont la masse totale vaut 1,825 g, dans 50 mL de l'électrolyte. On enregistre ensuite la courbe courant-potentiel dans les mêmes conditions. On obtient la courbe donnée sur la figure 5.

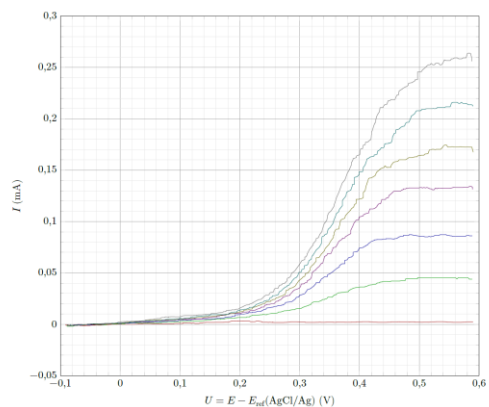


Figure 4

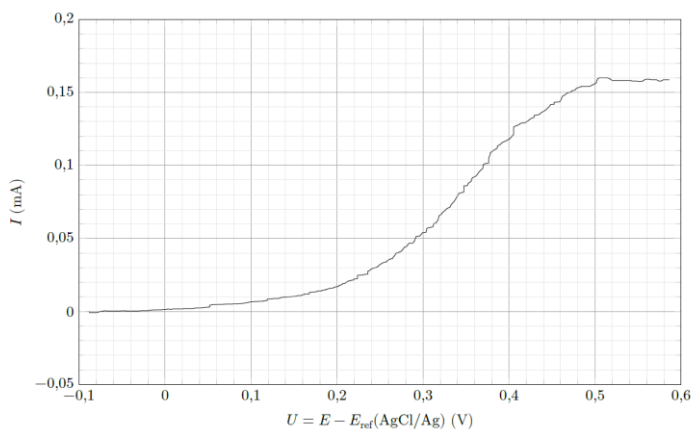


Figure 5

Q 17. Les données figurant sur l'emballage sont-elles en accord avec ce dosage ?