

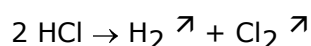
CHAPITRE 2 : REACTIONS GLOBALES DANS LES DISPOSITIFS

ELECTROCHIMIQUES - LOIS DE FARADAY

A. LOIS DE FARADAY

Si on applique une différence de potentiel suffisante entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique (électrolyseur), on observe le passage d'un courant électrique et simultanément une série de réactions chimiques à la surface de contact électrode-électrolyte, dégagement gazeux, dépôt de substances, dissolution des électrodes, apparition de nouvelles substances.

Par exemple, le passage d'un courant d'intensité suffisante entraîne un dégagement de chlore à l'anode (+) et d'hydrogène à la cathode (-), cette décomposition de l'acide chlorhydrique se traduit globalement par l'équation :



En solution, on sait que HCl est dissocié en deux ions.

Le fait que l'hydrogène apparaît à l'électrode négative oblige à admettre que l'ion hydrogène est chargé positivement (loi de Coulomb), l'ion chlorure est chargé négativement.

Aux électrodes, on assiste à une neutralisation des charges électriques des ions et à une libération des gaz sous forme moléculaire.

Faraday a énoncé les deux lois suivantes qui permettent de déterminer la grandeur de la charge électrique portée par les deux ions.

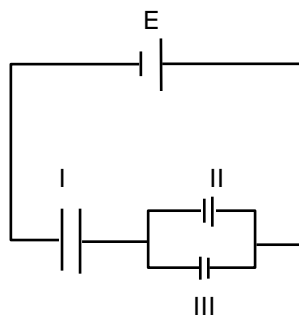
Première loi de Faraday : La quantité d'un corps produit à l'électrode est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse le circuit.

$$P = K \cdot I \cdot t$$

P : quantité du corps

I : intensité du courant

t : temps



Electrolyse de l'eau
électrodes de platine
solution H₂SO₄

Les volumes gazeux d' H₂ et d'O₂ dégagés dans la cellule I sont égaux à la somme des volumes dégagés dans II + III.

Deuxième loi de Faraday : Les poids de divers corps séparés aux électrodes par la même quantité d'électricité sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

Il y a équivalence entre H⁺, Cl⁻, Ag⁺, 1/2 Cu⁺⁺, 1/2 Fe⁺⁺, 1/3 Fe⁺⁺⁺, 1/2 SO₄⁻⁻

$$\text{L'équivalent d'argent vaut : } \frac{107,88}{1} \text{ g}$$

$$\text{L'équivalent de Cu}^{2+} \text{ vaut : } \frac{63,54}{2} \text{ g}$$

Cette seconde loi de Faraday permet de calculer la quantité d'électricité nécessaire pour produire un équivalent-gramme d'un élément quelconque.

Comme 1 Coulomb dépose 1,118 mg d'Ag (définition de l'unité de quantité d'électricité par convention internationale), un atome-gramme d'argent est déposé par :

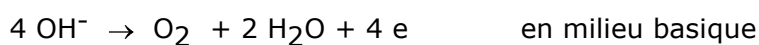
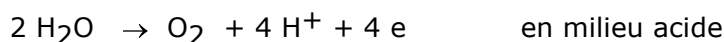
$$\frac{107,88}{0,001118} = 96.494 \text{ C, c'est la quantité d'électricité appelée le } \mathbf{Faraday}.$$

1 Faraday = quantité d'électricité nécessaire pour produire 1 équivalent-gramme.

En réalité, l'équivalent gramme dépend de la réaction envisagée et du nombre d'électrons échangés.

EXEMPLES

- Pour le dégagement d'oxygène à une anode :

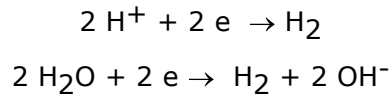


Dans ce cas, on passe pour l'oxygène de 2 O⁻⁻ (dans l'eau H⁺- O⁼ - H⁺) à O₂ avec 4 électrons échangés.

L'équivalent d'oxygène vaut :

$$\text{Equivalent } \text{O}_2 = \frac{\text{masse atomique } \text{O}_2}{4} = \frac{16 \times 2}{4} = 8 \text{ g}$$

- Pour le dégagement d'hydrogène :



$$\text{Equivalent } \text{H}_2 = \frac{\text{masse atomique } \text{H}_2}{2} = \frac{1,008 \times 2}{2} = 1,008 \text{ g}$$

- Pour la réaction d'oxydation du chlorate en perchlorate :



L'équivalent de perchlorate vaut :

$$\frac{\text{Poids moléculaire } e \text{ de NaClO}_4}{\text{Nombre d'e}^- \text{ échangés}} = \frac{122,4}{2} = 61,2 \text{ g}$$

Pour appliquer la loi de faraday, on a toujours intérêt à écrire l'équation pour 1 électron échangé.

Charge des ions.

Un équivalent gramme d'un ion monovalent contient $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ ions.

$$\text{Charge d'un ion : } Q = \frac{96.500}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

C'est la charge de l'électron.

D'une façon générale, on démontre qu'un ion de valence n porte une charge égale en valeur absolue à n.e.

Réactions secondaires.

Malheureusement, les phénomènes de décomposition de substances qui apparaissent aux électrodes sont rarement simples et peu d'électrolyses permettent une détermination directe de l'équivalent F qui régit le processus simple de la décharge directe des ions.

Certains auteurs indiquent que les atomes ou radicaux déchargés primaires réagissent entre eux ou avec des molécules présentes dans la solution.

Coulombmètres ou coulomètres.

Les électrolyses ne comportant pas de réactions secondaires peuvent servir à mesurer des quantités d'électricité.

Les électrolyseurs utilisés dans ce but s'appellent des coulomètres.

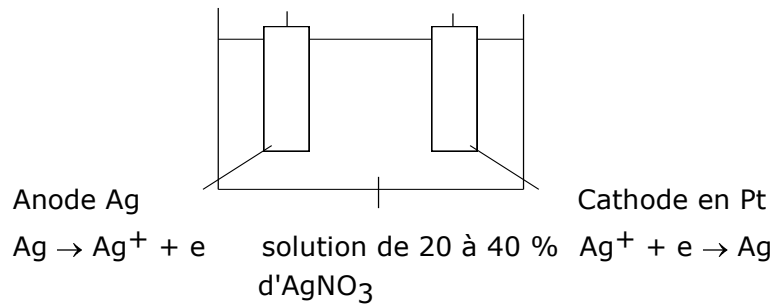
On peut ainsi accéder directement à la quantité d'électricité : $Q = I.t$ avec une seule mesure.

On distingue trois types de coulomètres : à pesée, à titrage, à gaz

a) Coulomètre à pesée

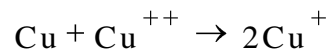
On pèse la masse de métal déposée à la cathode

- coulomètre à nitrate d'argent (précision $\pm 0,03 \%$)



- coulomètre à cuivre

La précision est limitée par la réaction secondaire



Le poids de Cu déposé est souvent plus petit que celui prévu par la loi de Faraday.

b) Coulomètre à titrage

On titre le produit mis en liberté à l'une des électrodes par réduction ou oxydation de l'électrolyte.

c) Coulomètre à gaz

On mesure le volume de gaz qui se dégage aux électrodes.

Mesure des volumes d'H₂ et d'O₂ dégagés lors de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique.

La solubilité de l'O₂ dans le liquide et la production d'une petite quantité d'ozone conduit à une certaine imprécision, si bien que le volume d'oxygène mesuré est trop faible.

B. EXPLOITATION DES LOIS DE FARADAY

Calcul du poids théorique déposé

On sait qu'il faut 96.500 C pour déposer un équivalent gramme d'un élément quelconque, donc par la règle de trois, on peut tirer :

$$96500 \text{ C} \rightarrow 1 \text{ équivalent gramme} = \frac{M}{n}$$

$$1 \text{ C} \rightarrow \frac{M}{n} \cdot \frac{1}{96500}$$

$$I.t \text{ coulombs} \rightarrow P_{th} = \frac{M \cdot I \cdot t}{n \cdot 96500}$$

Rendement faradique

Si le courant qui passe dans l'électrolyseur ou la pile ne sert pas uniquement à produire la réaction étudiée, le rendement faradique est inférieur à 1 (à 100 %), on le définit comme suit :

$$\text{Rendement faradique} = \rho_F = \frac{P_{reel}}{P_{theorique}}$$

Si on prend par exemple, le dépôt d'un métal :

- P_r poids métallique réellement obtenu (g)
- P_{th} donné par la loi de Faraday (g)
- M masse atomique du métal (g/mol)
- n valence de l'ion déposé (ou nombre électrons échangés)
- I intensité du courant (A)
- t durée de l'électrolyse (en s)

On définit aussi le **rendement énergétique** de l'électrolyse :

$$\rho_w = \frac{W_{th}}{W_r}$$

$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t \equiv$ énergie théoriquement nécessaire pour réaliser l'électrolyse avec E_{th} différence de tension d'équilibre entre les deux électrodes

$W_r = E_r \cdot I \cdot t \equiv$ énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse avec E_r différence réelle de potentiels aux bornes de l'électrolyseur lorsque le courant I passe dans le système

On tire :

$$W_{th} = \rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t$$

$$W_r = E_r \cdot I \cdot t$$

$$\rho_w = \frac{\rho_F \cdot E_{th} \cdot I \cdot t}{E_r \cdot I \cdot t} = \rho_F \cdot \frac{E_{th}}{E_r}$$

D'où vient la différence entre E_{th} et E_r ? (Objet de ce cours)

Consommation spécifique d'énergie

$$W = \frac{E_{bornes} \cdot I \cdot t}{P_r} \quad \text{et } W \text{ est exprimé en } \frac{W \cdot s}{g}$$

Si on écrit :

$$P_r = P_{th} \times \rho_F = \frac{M \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n} \times \rho_F$$

On a :

$$W = \frac{E_{bornes} \cdot I \cdot t}{\frac{M \cdot I \cdot t}{96500 \cdot n} \cdot \rho_F} = \frac{E_{bornes} \cdot 96500 \cdot n}{M \cdot \rho_F} \quad \text{en } W \cdot s/g$$

Habituellement, on exprime W en kWh/kg

$$W = \frac{1}{3600} \cdot \frac{E_{bornes} \cdot 96500 \cdot n}{M \cdot \rho_F}$$

$$W = \frac{26,8 \cdot n \cdot E_{bornes}}{\rho_F \cdot M}$$

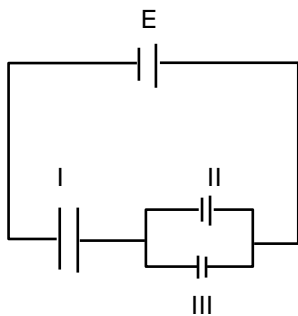
RESUME

Identification de la charge des ions

Signe : par électrophorèse

Charge : lois de Faraday

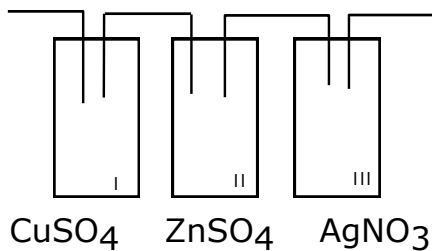
1^{ère} loi : $P = k I t$



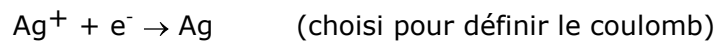
$$I = II + III$$

2^{ème} loi : une même quantité d'électricité Q donne :

$$Q \rightarrow \frac{P'}{P''} = \frac{eq'}{eq''} \qquad eq = \frac{P_{at}}{n}$$



$$Q_1 \rightarrow \frac{P'}{eq'} = \frac{P''}{eq''} = \frac{P'''}{eq'''}$$



$$1 \text{ C} = 0,001118 \text{ eq g}$$

$$Q_1 = \frac{107,868}{0,001118} = 96.483 \text{ C eq}^{-1} \text{ g}^{-1} = F$$

Conclusion : charge d'un ion monovalent

$$q_i = \frac{96.483}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \equiv \text{charge élémentaire}$$

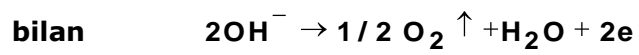
$$F = N_A \cdot q_i$$

Lois de Faraday Vérification expérimentale

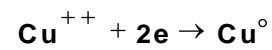
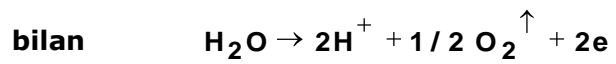
Solution NaOH - Electrodes Pt

Anode

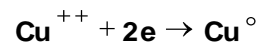
Cathode



Solutions CuSO₄ - Electrodes Pt



Solutions CuSO₄ - Electrodes Cu

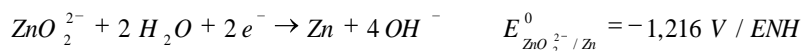


EXERCICES SUR LA LOI DE FARADAY

- 1) Combien de g de chlore peut produire l'électrolyse de NaCl fondu par un courant de 10A pendant 5 min ? (Rép : 1,11 g)
- 2) Un courant de 0,0965 A traverse 50 ml de NaCl 0,1 M pendant 1000 s, quelle sera la concentration moyenne des ions OH⁻ dans la solution finale ? (Rép : 0,02 M)
- 3) L'aluminium est produit par électrolyse d'oxyde d'aluminium dissous dans la cryolithe fondue (Na₃AlF₆).
Calculer la masse d'aluminium qui peut être produite en une journée dans une cellule d'électrolyse fonctionnant avec un courant de 100.000 A ? (Rép : 804,903 kg)
- 4) Calculer la masse de Mg produite par l'électrolyse du chlorure de Mg dans une cellule fonctionnant pendant une journée à 50.000 A ? (Rép : 544 kg)
- 5) En étalonnant un ampèremètre, on a mis en série dans le circuit électrique un coulomètre à hydrogène : 95 ml d'H₂ (t= 19°C, p=744 mmHg) se sont accumulés dans une burette gazométrique en 1 h. Pendant ce même temps, 0,845 g d'argent se sont déposés dans le coulomètre à argent placé également en série dans le circuit.
Calculer l'intensité de courant électrique passé dans le circuit de deux façons différentes (Rép : 0,208 A et 0,210 A)
- 6) Un courant de 1,5 A traverse une solution de CuCl₂ pendant 1h. On demande le poids de l'électrolyte décomposé. (Rép : 3,764 g)
- 7) Dans un circuit électrique où passe un courant continu à voltage constant, on a mis en série un ampèremètre et un coulomètre à cuivre. L'ampèremètre indique 0,55 A. En 1 h, on dépose 0,635 g de cuivre. Quelle est l'erreur relative de l'ampèremètre à la valeur indiquée ? (Rép : 2,61%)
- 8) Un courant passe pendant 6 min à travers une cellule d'électrolyse contenant de l'acide sulfurique dilué et libère au total 40 cc de gaz à t=15°C et p=748 mmHg. Quelle est la valeur moyenne du courant ? (Rép : 0,596 A)
- 9) La quantité de Fe(III) dans un échantillon de 0,8202 g est déterminée par réduction coulométrique en Fe(II) à une cathode de platine. Calculer le pourcentage de Fe₂(SO₄)₃ (MM : 399,88) dans l'échantillon si un coulomètre à hydrogène/oxygène est placé en série avec la cellule et si 19,37 ml de gaz (H₂ + O₂) sont dégagés dans le coulomètre à 23°C et 765 mmHg. (Rép : 26%)
- 10) On électrolyse pendant 2 h, 500 cm³ d'une solution très alcaline de zincate de sodium 0,1 M entre deux électrodes de platine de 10 cm² de surface totale chacune avec un courant de 10 A/dm² ; la tension aux bornes est de 3,2 V. A la fin de l'électrolyse, la solution est de 0,06 M en zincate.

- Calculer le poids réel de zinc déposé, le rendement de l'électrolyse en zinc et la consommation spécifique d'énergie en kWh/kg de zinc.
- Ecrire la réaction secondaire à la cathode.

On donne :



(Rép : P = 1,308 g de Zn, ρ = 54%, W=4,9 kWh/kg)

- 11) On électrolyse 400 ml d'une solution de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$: on insère dans le circuit un coulomètre à cuivre placé en série. A la fin de la réaction, on a déposé 12,8 gr de cuivre dans le coulomètre. On titre la solution de chromate et on trouve 0,185 iongr/litre de CrO_4^{2-} .

Calculez le rendement de l'électrolyse en le définissant comme étant le rapport entre le nombre d'équivalents-grammes de CrO_4^{2-} et le nombre d'équivalents-grammes déposés dans le coulomètre. (Rép : 55,1 %)

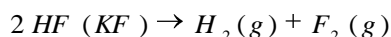
- 12) Un courant de 2.000 A traverse un électrolyseur à cuivre. Quelle est la quantité maximum de cuivre que l'on peut obtenir en 24 h ? (Rép : 56,9 kg)

- 13) De l'argent est électrolytiquement déposé par un courant de 0,1 A qui traverse 200 ml d'une solution 0,01 N de nitrate d'argent. En combien de temps la moitié de l'argent présent est-il éliminé de la solution ? (Rép : 16' 5")

- 14) Combien de temps devra-t-on faire passer un courant électrique de 1,25 A dans 500 ml d'une solution de $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ 0,150 M pour que tout le cuivre se retrouve sous forme de dépôt ? (Rép : 3 h 13 min)

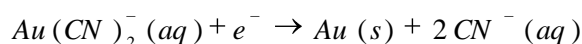
- 15) Quelle sera la masse du dépôt d'argent que l'on récoltera à la suite du passage d'un courant électrique de 0,150 A dans une solution de nitrate d'argent pendant 20 min ? (Rép : 0,201 g)

- 16) Le fluor est obtenu par électrolyse de HF dissous dans du KF fondu. L'équation est :



Le KF joue à la fois le rôle de solvant pour HF et celui de conducteur de l'électricité. Dans l'industrie, une cellule électrolytique typique de production de fluor est traversée par un courant de 1500 A. Combien de F_2 celle-ci peut produire par 24 h ? Pourquoi ne réalise-t-on pas l'électrolyse avec uniquement du HF liquide ? (Rép : 15,041 m³)

- 17) Supposons que l'on désire déposer 200 mg d'or à la surface d'un objet en acier, par galvanoplastie, via le processus :



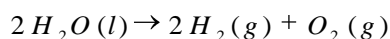
Si la densité de courant électrique dans le circuit est réglée à 30 mA, pendant combien de temps devra-t-on laisser passer le courant ?

(Rép : 54 min 25 s)

18) Le gallium est produit par électrolyse d'une solution obtenue en dissolvant de l'oxyde de gallium dans du NaOH(aq) concentré. Calculer la quantité de Ga(s) qui se déposera à partir d'une solution de Ga(III) à la suite d'un passage d'un courant de 0,50 A durant 30 min. (Rép : 0,217 g)

19) Le sodium métallique est produit industriellement par électrolyse du chlorure de sodium fondu. Combien de sodium produira-t-on si un courant de $1,00 \cdot 10^3$ A passe dans du NaCl(l) durant 8 h ? Combien de litres de chlore obtiendra-t-on concomitamment sous 10 atm et à 20°C.

20) L'hydrogène et l'oxygène peuvent être obtenus par électrolyse de l'eau :



Calculer le volume d'oxygène que l'on obtiendra à 25°C et sous 1 atm à la suite du passage d'un courant de 30,35 A au sein d'une solution de K₂SO₄ (aq) pendant 2 h. (Rép : 13,84 l)

21) La bauxite qui est le principal minerai d'oxyde d'aluminium contient environ 55% en masse de Al₂O₃. Combien de bauxite faut-il traiter pour produire les 5 millions de tonnes d'aluminium produites chaque année par électrolyse ? (Rép : $1,716 \cdot 10^4$ T)

22) Bon nombre de métaux peuvent être raffinés par des méthodes électrolytiques. Le métal impur est employé comme anode, tandis que la cathode est constituée du métal pur. Les électrodes sont immergées dans un bain électrolytique qui contient un sel du métal à raffiner. Lorsqu'un courant électrique passe entre ces électrodes, le métal quitte l'anode impure et se dépose sous forme pure à la cathode. Combien A.h d'électricité faut-il fournir pour raffiner, par voie électrolytique, une tonne de cuivre ? (Dans le cas présent, n=2).

1 A.h est la quantité d'électricité qui correspond à un courant de 1 A qui traverse un conducteur pendant 1 h.

(Rép : 843 738 A.h)

23) Deux cellules électrolytiques sont placées en série. Une des cellules contient une solution de AgClO₄(aq) et l'autre contient une solution de Cd(ClO₄)₂ (aq). On laisse passer un courant électrique au sein de ces deux cellules jusqu'à ce que le dépôt d'argent atteigne 0,876 g. Quelle sera la masse du dépôt de Cd ?

24) L'électrolyse peut être mise à profit pour déterminer les masses atomiques. Il a été établi qu'un courant de 0,6 A a provoqué le dépôt de 2,42 g d'un métal inconnu après exactement 1 h. Calculer la masse atomique de ce métal sachant que n=1. Quel est ce métal ? (Rép : Ag)

- 25) Les électrodes d'un élément de batterie au plomb sont constituées de Pb et PbO₂. La réaction globale de la décharge est :



Quelle est la masse minimum de plomb (en tenant compte de toutes les formes chimiques de l'élément) contenue dans une batterie qui doit donner 100 A.h ? On suppose que le coefficient d'utilisation du plomb est de 25%. C'est le pourcentage de Pb et PbO₂ dans la batterie qui sont disponibles effectivement pour les réactions aux électrodes. Le reste du plomb servant notamment comme collecteur de courant. (Rép : 3,1 kg de Pb)

- 26) On utilise un courant de 15 A pour faire un dépôt de nickel dans un bain de NiSO₄. Ni et H₂ se forment simultanément à la cathode. Le rendement en courant par rapport à la formation de Ni est de 60 %.

- (a) combien de grammes de nickel se déposent-ils sur la cathode en une heure ?
(b) quelle est l'épaisseur du dépôt si la cathode est constituée par une feuille de métal carré de 4 cm de côté, le dépôt ayant lieu sur les deux faces ? La masse spécifique du nickel est de 8,9 g/cm³.
(c) quel est le volume de H₂ (mesuré dans les conditions normales) formé en une heure ?

(Rép : 9,9 g ; 0,035 cm ; 2,5 l H₂)

- 27) Combien de coulombs doit-on fournir à une cellule électrolytique pour produire 245 g de NaClO₄ à partir de NaClO₃ ? Du fait des réactions secondaires, le rendement de la réaction anodique est de 60 %. (Rép : 6,4. 10⁵ C)

- 28) Un électrolyseur (compartiments anodique et cathodique séparés) contenant une solution de potasse initialement de 0,05 M a été parcouru par un courant électrique qui a déposé 47,7 mg de cuivre dans un coulomètre à cuivre mis en série. A la fin de l'électrolyse, la solution du compartiment cathodique pesait 80 g (densité ≈ 1) et le titrage a montré qu'elle était de 0,0548 M. Calculez le rendement de l'électrolyse. (Rép : 25,6 %)

- 29) Une solution initialement de 0,05 N de potasse a été parcourue par un courant électrique qui a déposé 47,7 mg de cuivre dans le coulomètre à cuivre mis en série. A la fin de l'électrolyse, la solution cathodique pesait 80 gr et le titrage a montré qu'elle était de 0,0548 N. Calculez le rendement de l'électrolyse. (Rép : 25,6 %)

- 30) On dépose sur une cathode du zinc à partir d'une solution acide de ZnSO₄ (50 g/l ZnSO₄, 50 g/l H₂SO₄) par passage d'un courant de 2,5 A/dm² pendant 30 minutes. La surface de la cathode est de 0,2 dm². Le poids du zinc recueilli est de 0,191 g, la tension aux bornes mesurée de 2,9 volts. Calculer le rendement de dépôt du zinc et la consommation spécifique d'énergie. (Rép : 62,6 % ; 3,8 kWh/kg)