

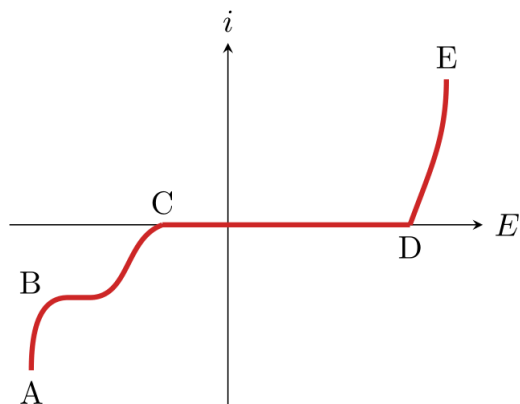
Nickelage du fer par dépôt électrolytique

On souhaite recouvrir de nickel une pièce de fer. On la plonge ainsi qu'une électrode inerte dans une solution acide de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{pH} = 5$) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

- Masse molaire atomique : $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$, $E_2^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ et $E_3^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
- Constante de Faraday : $\mathcal{F} = \mathcal{N}_a e = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1) Identifier les branches AB, BC et DE du diagramme ci-dessous.



2) Décrire ce qui se passe sur chaque électrode.

3) Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?

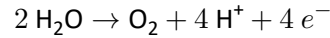
4) En réalité, en plus de cette tension, il faut tenir compte d'une surtension anodique de $0,6 \text{ V}$, d'une surtension cathodique de $-0,1 \text{ V}$ et d'une surtension supplémentaire $U_r = 0,15 \text{ V}$. À quoi correspond U_r ? Que devient la tension totale U à appliquer ?

5) Le courant d'électrolyse est de $1,8 \text{ A}$, et le rendement faradique de 80% . Déterminer la masse de nickel déposée au bout d'une heure.

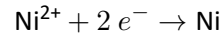


Correction

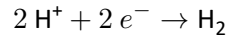
1) La branche DE est une oxydation qui se termine par un mur, ce ne peut donc être que :



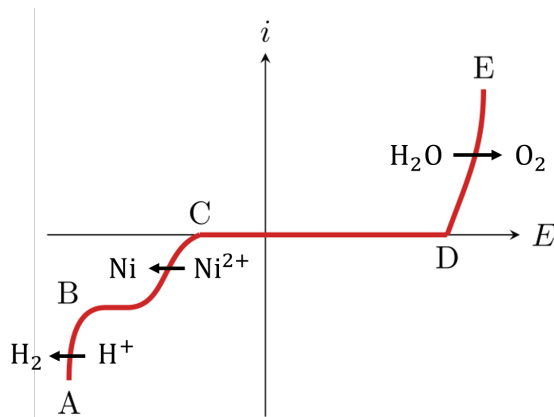
La branche BC est une réduction qui se finit par un palier de diffusion, c'est donc celle d'un soluté, en l'occurrence :



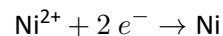
Enfin, la branche AB est une réduction se finissant par un mur :



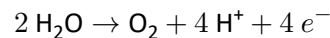
Bilan :



2) Les espèces électroactives présentes sont Ni, Ni²⁺ et H₂O. Le but étant de recouvrir de nickel la pièce de fer. L'électrode de fer est forcément le lieu d'une réduction : celle de Ni²⁺ en Ni ;



par conséquent, l'électrode inerte est le lieu d'une oxydation, et comme le seul réducteur présent à cette électrode est l'eau il ne peut s'agir que de :



3) Si aucun facteur cinétique n'est à prendre en compte, la tension seuil d'électrolyse est égale à la différence des potentiel de Nernst des électrodes.

$$\begin{cases} E_{\text{Fe}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{C^\circ}\right) = -0,32 \text{ V} \\ E_{\text{Pt}} = E_3^\circ + \frac{0,06}{4} \log\left(\frac{[\text{H}^+]^4 P_{\text{O}_2}}{(C^\circ)^4 P^\circ}\right) = E_3^\circ - 0,06 \text{ pH} = 0,93 \text{ V} \end{cases}$$

La tension thermodynamique serait donc :

$$U_{\text{termo}} = 1,25 \text{ V}$$

4) La surtension U_r décrit la chute ohmique, liée à la résistance intrinsèque du système. La tension totale à appliquer vaut :

$$U = U_{\text{termo}} + \eta_a + |\eta_c| + U_r = 2,1 \text{ V}$$

5) Un courant $I = 1,8 \text{ A}$ pendant $\tau = 3600 \text{ s}$ permet le passage d'une charge

$$Q_{\text{éch}} = I\tau = 6480 \text{ C}$$

Compte tenu du rendement faradique de 80 %, la charge utile échangée n'est que $Q_u = 0,8 \times Q_{\text{éch}}$, ce qui donne une quantité de matière d'électrons consommés par la réaction utile :

$$n_e = \frac{Q_u}{\mathcal{F}} = 5,4 \cdot 10^2 \text{ mol}$$

D'après l'équation électrochimique cathodique, il faut 2 mol d'électrons pour déposer 1 mol de nickel. La quantité de matière de nickel déposée en une heure vaut donc :

$$n_i = \frac{n_e}{2} = 2,7 \cdot 10^2 \text{ mol}$$

ce qui donne une masse :

$$m = n_{\text{Ni}} M_{\text{Ni}} = 1,6 \text{ g}$$