

Exploitation des résultats
 À partir de la masse de zinc déposé sur la cathode on peut déterminer le rendement faradique de l'électrolyse, ou déterminer la valeur du faraday, F .

Rendement faradique

Le dépôt d'une mole de zinc ($M_{Zn} = 65,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) nécessite le transfert de 2 moles d'électrons soit $2F$ coulombs. La quantité d'électricité est proportionnelle au courant i et au temps t de l'électrolyse.

Si le rendement faradique de la réaction était de 100 %, avec :

$$Q = i t = 2 n F = 2 F m / M_{Zn} \quad (1)$$

la masse de zinc déposée serait : $m_{\text{calc}} = i t M_{Zn} / 2F$. Avec une masse de zinc déposée égale à m_{exp} le rendement faradique est :

$$\rho = m_{\text{exp}} / m_{\text{calc}}$$

Calcul de F

La relation (1) permet le calcul de F : $F = i t M_{Zn} / 2 m_{\text{exp}}$. Cependant, compte tenu de la réaction parasite, $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2 e^- = \text{H}_{2(g)} + 2 \text{HO}_{(aq)}$, le dégagement d'une mole (donc de $V_M = 22,4 \text{ L}$) de dihydrogène implique la consommation de 2 moles d'électrons soit $2F$ coulombs. Il convient donc de prendre en compte une quantité d'électricité supplémentaire : $Q_{\text{gaz}} = 2 n F = 2 F V / V_M$.

Calculer F à partir de la seule masse de zinc déposé conduit donc à une valeur surestimée.

Compléments pratiques

Montage expérimental

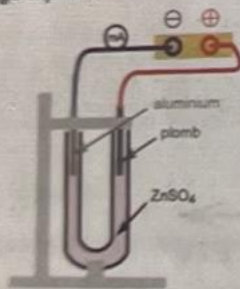


Fig. 3 D.18b : montage utilisé pour l'électrolyse de ZnSO_4 et dépôt de zinc sur lame d'aluminium.

Compléments culturels

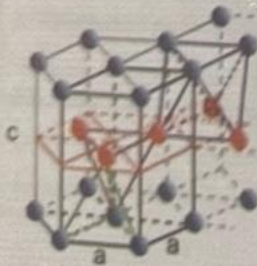


Fig. 3 D.18c : empilement hc .

Le zinc est l'un des métaux dont la structure correspond à un empilement « hexagonal compact ». La figure 3 D.12c montre la maille hexagonale (en noir) et les mailles adjacentes nécessaires à la représentation des sites tétraédriques intérieurs à la maille (en vert et magenta) et octaédriques (en bleu). Pour une description plus détaillée consulter [9], p. 282 ou [21], p. 49. Le groupe d'espace est $P6_3/mmc$ et, pour le zinc, les paramètres de maille sont $a = 266 \text{ pm}$ et $c = 495 \text{ pm}$.

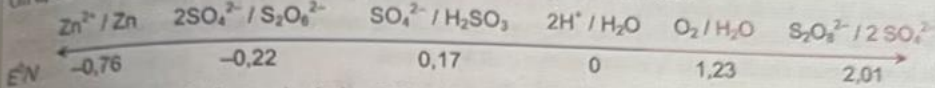
Quelques métaux¹ comme Mg, Be, Ca_β , Cd, Ga ou encore Ce, appartiennent au « type hc » comme le zinc.

¹ Cf. WYCKOFF, R., W., G., *Crystal structures*, New-York, John Wiley & sons, 1965, 2me édition, volume 1, p. 234.

① Compléments théoriques

Lors de toute électrolyse, il faut recenser toutes les espèces susceptibles d'être oxydées ou réduites.

On a, en milieu acide, dans l'ordre des potentiels de référence croissants :



Nous avons vu, lors de la manipulation 3 D.10, p. 248, que les ions sulfate ne peuvent être oxydés, sur anode de platine, que si le courant atteint une certaine intensité. En fait, la cinétique de réduction des ions sulfate est si lente qu'ils ne participent pas aux réactions aux électrodes¹. Restent les espèces réductibles, Zn^{2+} et H_2O , dont la thermodynamique prévoit que c'est H_2O qui devrait être réduite en premier lieu. Sur électrode d'aluminium, LOURIE, [65], p. 528, annonce, pour le couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique) une surtension de $-0,296 \text{ V}$ pour une densité de courant de $0,05 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. C'est la seule valeur indiquée mais c'est aussi l'une des plus fortes surtensions parmi celles que cet auteur indique pour cette densité de courant. De ce fait, le potentiel de réduction du couple $2\text{H}^+/\text{H}_2$ devient inférieur à celui du couple Zn^{2+}/Zn .

La figure 3 D.18a rend compte de cette inversion des potentiels sur cathode d'aluminium et des réactions qui se produisent. Cependant, les courbes relatives à la réduction de l'eau et des ions Zn^{2+} ne sont pas suffisamment séparées pour que seule la réduction de l'eau intervienne. Par suite, le calcul de la valeur du faraday à partir de la seule masse de zinc déposée sur la cathode est sous évaluée du fait de la réaction parasite de réduction de l'eau.

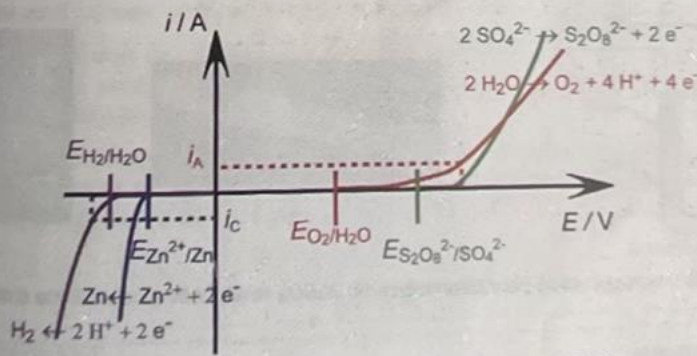
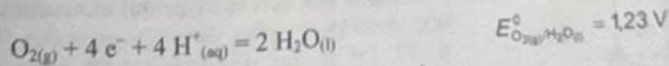


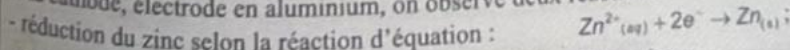
Fig. 3 D.18a : courbe $i = f(V)$ lors de l'électrolyse de ZnSO_4 sur cathode d'aluminium et anode de plomb.

En résumé :

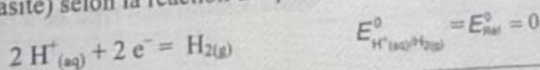
À l'anode, électrode en plomb, on observe l'oxydation de l'eau selon la réaction d'équation stoechiométrique :



À la cathode, électrode en aluminium, on observe deux réactions :



- réduction de l'eau (réaction parasite) selon la réaction d'équation :



¹ Selon [90], p. 245. Nous n'avons pas trouvé de valeur de surtension de l'oxygène sur le plomb.

3 D.18 Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc, $ZnSO_4$
(rendement faradique, ...)

Durée : Préparation 30 à 60 min¹
Manipulation 10 min

Bibliographie :

[38]²

Prérequis

Savoir :
- reconnaître des électrodes ;
- utiliser un multimètre.

Objectifs

- Déterminer la valeur du faraday ;
- mettre en évidence l'influence d'une réaction parasite.

Thème d'enseignement

- Courbes $i = f(V)$
- Électrolyse

Matériel

Tube en U muni de sorties à gaz
bouchons adaptables au tube en U
électrodes en plomb et en aluminium
générateur de courant
ampèremètre
voltmètre
chronomètre

Réactifs

H_2SO_4 , acide sulfurique, solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, solution à $\approx 200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la
solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique.

Principe

L'électrolyse de la solution de sulfate de zinc sur électrodes d'aluminium et de plomb conduit, à la cathode, à un dépôt métallique de zinc (réduction des ions Zn^{2+}) et à un dégagement de dihydrogène (réaction parasite de réduction de l'eau). Le but est de peser l'électrode en aluminium afin de déterminer le rendement faradique de l'électrolyse.

Mode opératoire

a) Préparation de l'électrolyse

Peser la cathode (plaque d'aluminium).

Dissoudre environ 20 g de sulfate de zinc dans 100 mL de solution à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique. Introduire cette solution dans le tube en U, disposer les électrodes, en prenant soin de faire passer l'électrode en aluminium à travers le bouchon.

b) Réalisation de l'électrolyse

Brancher l'ampèremètre en série. Électrolyser la solution³, en déclenchant le chronomètre, pendant 30 à 60 min, sous un courant d'environ 0,6 A.

En fin d'électrolyse, peser la cathode bien sèche mais... sans enlever de dépôt de zinc.

À partir de la variation de masse de la cathode calculer le rendement faradique de l'électrolyse.