Série : Piles et électrolyse

Exercice :1

On réalise une pile formée à partir des couples : $^{Ni^{2+}}/_{Ni}$ et $^{Zn^{2+}}/_{Zn}$. Chaque solution a pour volume $V = 100mL$ et la concentration initiale des ions positifs est $C = 5{,}1.10^{-2} mol.L^{-1}$.

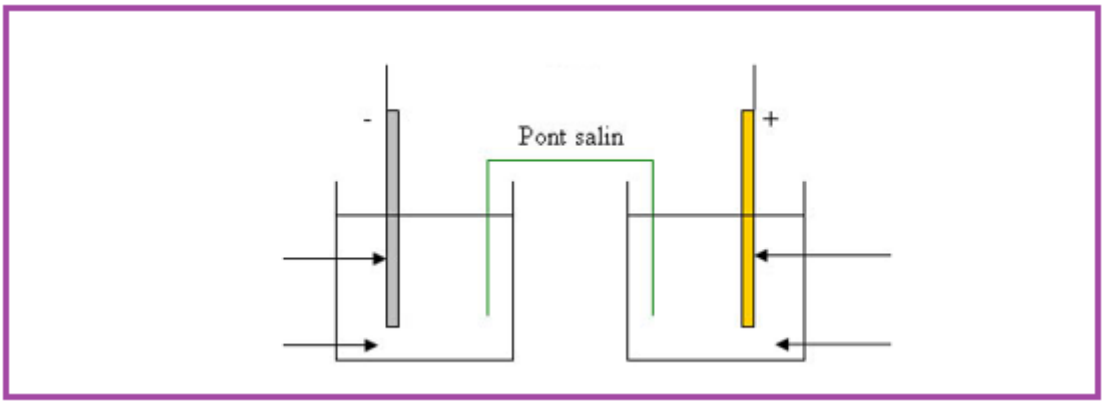
Données : M(Zn) = 65,4 g.mol^{-1} M(Ni) = 58,7 g.mol^{-1}

Charge d'une mole d'électrons : F = 96500 C

Pour la réaction suivante : $Ni^{2+}{}_{(aq)} + Zn_{(aq)} \rightleftharpoons Zn^{2+}{}_{(aq)} + Ni_{(aq)}$, la constante d'équilibre vaut K = 10^{18}.

1- Réalisation de la pile

1-1- L'électrode positive de cette pile est l'électrode de nickel. Légender le schéma de la figure suivante avec les termes suivants : électrode de zinc, électrode de nickel, pont salin, solution contenant des ions Zn^{2+}, solution contenant des ions Ni^{2+}.



1-2- Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes. Préciser à chaque électrode s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction. Écrire l'équation de la réaction globale qui intervient quand la pile débite.

1-3- Calculer la valeur du quotient réactionnel initial $Q_{r,i}$. Cette valeur est-elle cohérente avec la polarité proposée ?

2- Étude de la pile :

On fait débiter la pile dans un conducteur ohmique.

2-1- Compléter le schéma de la figure précédente.

2-2- Préciser sur ce schéma le sens du courant et le sens de déplacement des électrons dans le circuit extérieur.

2-3- Comment varie la concentration des ions positifs dans chacun des béchers ? En déduire l'évolution du quotient réactionnel Q_r.

2-4- Sachant que la masse des électrodes ne limite pas la réaction, pour quelle raison la pile s'arrêtera-t- elle de débiter ? Quelle est alors la valeur numérique de Q_r ?

2-5- La réaction étant considérée comme totale, calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction

2-6- Quelle relation existe-t-il entre x_{max} et la quantité de matière d'électrons qui ont circulé ? En déduire la quantité totale d'électricité fournie par cette pile.

3- Décharge partielle de la pile :

On prend une deuxième pile identique et on la laisse fonctionner pendant une heure. On supposera que l'intensité reste constante. On constate une augmentation de masse de l'électrode de nickel de $\Delta m = 100\, mg$.

3-1- Calculer la quantité de matière d'ions Ni^{2+} disparus notée $n_{disp}(Ni^{2+})$ pendant cette durée.

3-2- Déterminer la quantité d'électricité correspondante notée Q. En déduire la valeur de l'intensité du courant

Exercice :2

À l'aide d'un pont salin au chlorure de potassium, on réalise la pile dont la réaction associée est :

$$Pb^{2+}_{(aq)} + Sn_{(aq)} \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)} + Pb_{(aq)}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 1{,}47$.

Les concentrations initiales en ions Sn^{2+}et Pb^{2+}sont :$[Sn^{2+}]_0 = 2.10^{-2} mol.L^{-1}$ et $[Pb^{2+}]_0 = 10^{-2} mol.L^{-1}$

1- Schématiser avec toutes précision nécessaires cette pile.
2- Donner le symbole de cette pile.
3- Quel est le rôle du pont salin ? Peut-on le remplacer par un fil conducteur en cuivre ?
4- On relie les deux électrodes de cette pile à un résistor.
   4-1- Préciser en justifiant le sens dans lequel va évoluer spontanément la réaction précédente
   4-2- En déduire l'équation de la réaction spontanée qui se produit dans la pile.
   4-3- Préciser en le justifiant la polarité des deux électrodes.
5- À partir de l'instant initial $(t = 0)$, on relie les deux électrodes de cette pile à un conducteur ohmique et on laisse la pile fonctionnée suffisamment longtemps jusqu'à l'instant (où elle sera complètement usée). Déterminer à cet instant : les valeurs des concentrations$[Sn^{2+}]_f$ et $[Pb^{2+}]_f$
6- Partant des conditions initiales de la question précédente, on ajoute quelques millilitres d'eau distillée dans le compartiment de gauche. La pile redébite-t-elle du courant ? Si oui, dans quel sens ? Justifier.
7- En déduire la "durée de vie" (temps de fonctionnement) de la pile, qui correspond au temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

Exercice :3

Synthétisée pour la première fois en 1818 par le Baron Louis Jacques Thenard, l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_20_2est d'une très grande utilité et d'une grande importance économique. Elle est utilisée pour le blanchiment de la pâte à papier et des textiles naturels ou synthétiques, le désencrage des vieux papiers et le traitement des eaux usées. C'est également un antiseptique pharmaceutique et un agent de stérilisation en industrie alimentaire. L'eau oxygénée peut être synthétisée à partir du dihydrogène gazeux et du dioxygène gazeux par une réaction dont l'équation s'écrit :

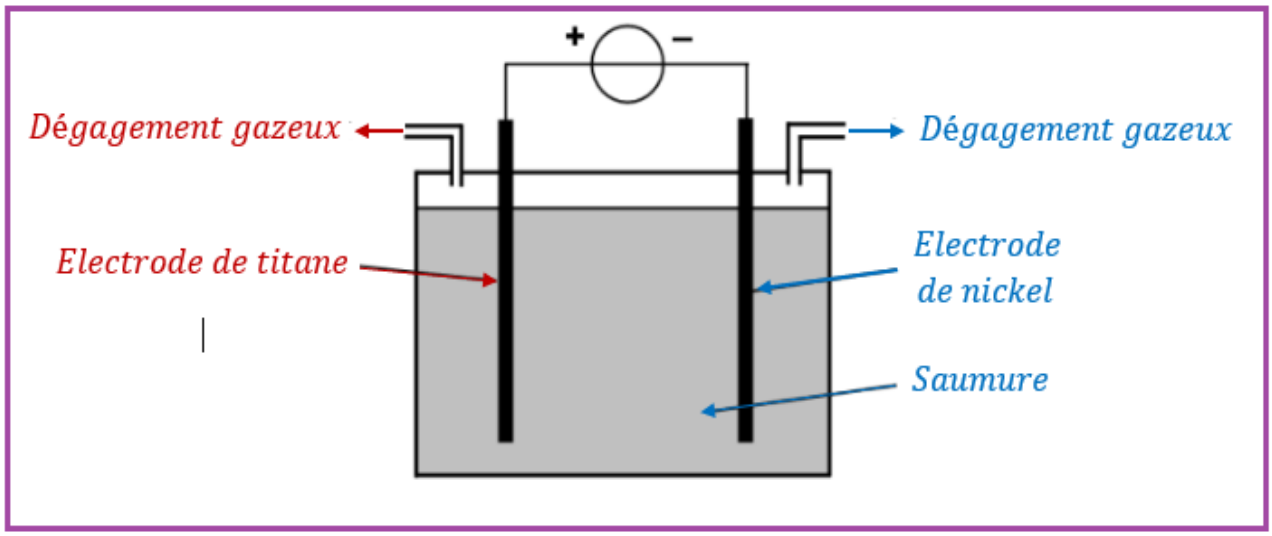
$$H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O_{2(g)}$$

Données :

- Couples oxydant/réducteur : $Cl_{2(g)}/Cl^-$ et $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$
- Constante d'Avogadro :$N_A = 6{,}02.10^{23} mol^{-1}$
- Charge électrique élémentaire :$e = 1{,}6.10^{-19} C$
- Volume molaire dans les conditions de l'expérience :$V_m = 30\ L.mol^{-1}$

Le dihydrogène nécessaire à la synthèse de l'eau oxygénée doit être très pur. Il est obtenu par électrolyse d'une saumure, c'est-à-dire d'une solution aqueuse concentrée de chlorure de sodium $(Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)})$. Le schéma simplifié du dispositif est représenté en annexe.

1- Identifier l'anode et la cathode sur le schéma de l'annexe à rendre avec la copie et indiquer le sens de déplacement des différents porteurs de charge.
2- On obtient un dégagement de dichlore à l'anode et de dihydrogène à la cathode. Écrire les demi-équations des réactions se produisant aux électrodes.
3- Montrer que pour une intensité du courant I et une durée de fonctionnement Δt données, le volume de dihydrogène produit à la cathode s'écrit :$V_{H_2} = \frac{1}{2}.\frac{I.\Delta t.V_m}{N_A.e}$
4- L'intensité du courant vaut $I = 5.10^4 A$, calculer le volume de dihydrogène produit par heure de fonctionnement.



Exercice :4

Données :

- Masse molaire : $M(Zn) = 65{,}4\ g.mol^{-1}$
- Masse volumique : $\rho(Zn) = 7{,}14 g.cm^{-3}$
- 1 Faraday $=9{,}65.10^{4} C.mol^{-1}$
- Les couples $^{Ox}/_{Red}$: $^{Zn^{2+}{}_{(aq)}}/_{Zn_{(S)}}$, $^{H^{+}{}_{(aq)}}/_{H_{2(g)}}$, $^{O_{2(g)}}/_{H_2O_{(l)}}$

Certains métaux sont préparés par électrolyse d'une solution aqueuse les contenant à l'état de cations. Plus de 50% de la production mondiale de zinc sont obtenus par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique. Les ions sulfate ne participent pas aux réactions électrochimiques. On observe un dépôt métallique sur l'une des électrodes et un dégagement gazeux sur l'autre.

1- Étude de la transformation

1-1- Quelles sont les réactions susceptibles de se produire sur chaque électrode sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ?

1-2- Schématiser l'électrolyseur, en précisant le nom de chaque électrode, leur polarité et le sens de déplacement des espèces chargées.

1-3- En justifiant le choix des couples, vérifier que l'équation de la réaction globale de cette électrolyse est : $Zn^{2+}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Zn_{(S)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^{+}{}_{(aq)}$

1-4- S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ? Quelle vérification théorique proposeriez-vous ?

1-5- Établir le tableau d'avancement correspondant à la réaction d'électrolyse.

2- Exploitations

L'électrolyse a lieu sous $3{,}5\ V$. L'intensité du courant peut atteindre $80\ kA$. Après $48\ h$ de fonctionnement, le dépôt de zinc est suffisamment épais. Il est alors séparé de l'électrode, fondu et coulé en lingots.

2-1- Quelle est la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité d'électricité Q transportée dans cet électrolyseur ?

2-2- Quelle est l'ordre de grandeur de la masse de zinc produite par une cellule en 2 jours ? (On pourra utiliser des résultats de calcul donnés à la fin du sujet)

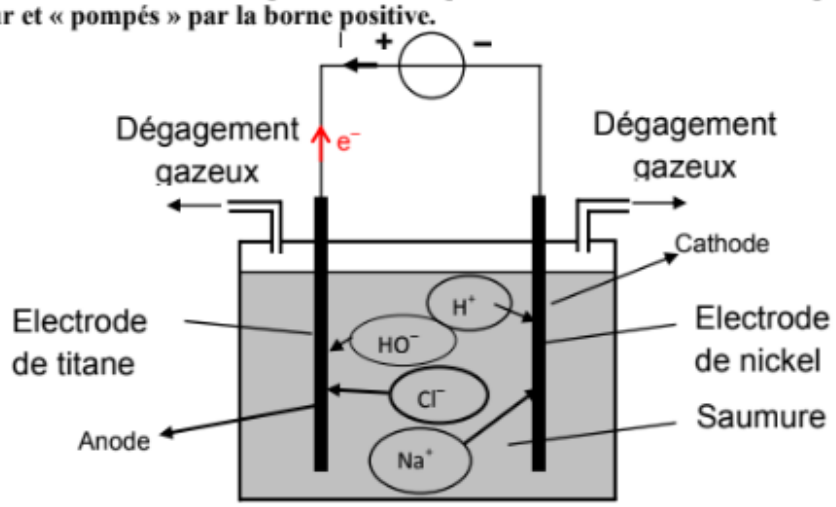
2-3- En fait, on obtient une quantité de zinc inférieure à celle attendue. Pourquoi ?

2-4- A l'autre électrode on récupère le dioxygène. Le rendement de la réaction qui le produit est de 80% et le volume molaire de $24\ L.mol^{-1}$ dans les conditions expérimentales. Donner la relation entre l'avancement x et le volume V de dioxygène récupéré.

Solution

Exercice :3

1. Dans la solution, les anions sont attirés vers l'anode reliée au pôle positif du générateur et les cations vers la cathode reliée au pôle négatif.
Les électrons circulent dans les parties métalliques du circuit, ils sont libérés par la borne négative du générateur et « pompés » par la borne positive.



2. À la cathode, réduction qui libère du dihydrogène gazeux : $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2(g)}$
À l'anode, oxydation qui libère du dichlore gazeux : $2Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(g)} + 2e^-$

3. On a $n(H_2) = \frac{V_{H_2}}{V_m}$, soit $\boxed{V_{H_2} = n(H_2).V_m}$

D'après la demi-équation de réduction cathodique : 2 moles d'électrons sont consommées lorsqu'une une mole de dihydrogène est formée, soit $\boxed{n(H_2) = \frac{n(e^-)}{2}}$. Il vient $V_{H_2} = \frac{n(e^-)}{2}.V_m$

Enfin la quantité d'électricité mise en jeu est : $Q = n(e^-).F = I.\Delta t$, donc $\boxed{n(e^-) = \frac{I\Delta t}{F} = \frac{I\Delta t}{N_A.e}}$

Il vient $V_{H_2} = \frac{1}{2}.\frac{I\Delta t.V_m}{N_A.e}$.

4. $V_{H_2} = \frac{1}{2}\times\frac{5{,}00\times10^4\times3600\times30{,}0}{6{,}02\times10^{23}\times1{,}60\times10^{-19}}$ = 28,0×10³ L = 28,0 m³ produit en une heure (= 3600 s) de fonctionnement.

Exercice :4

A - Étude de la transformation.

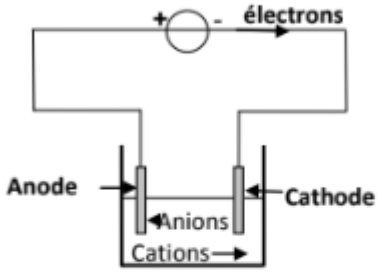
1. Le solvant est l'eau, elle subit une oxydation à l'anode : $2\ H_2O_{(l)} = O_{2\,(g)} + 4\ e^- + 4\ H^+_{(aq)}$

A la cathode se déroule une réduction. Deux réactions sont possibles :

Couple $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$ alors $2\ H^+_{(aq)} + 2\ e^- = H_{2\,(g)}$ mais l'énoncé ne mentionne un dégagement gazeux qu'à une des deux électrodes.

Couple $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$ alors $Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn_{(s)}$ conforme à l'énoncé qui indique un dépôt métallique.

2.



Les électrons sont libérés par la borne – du générateur et capturés par la borne +.

Les anions portent une charge électrique négative, ils sont attirés par l'anode reliée à la borne positive du générateur.

Les cations portent une charge électrique positive, ils sont attirés vers la cathode reliée à la borne négative du générateur.

3. L'oxydation de H^+ en dihydrogène gazeux n'a pas lieu. Le seul gaz dégagé est le dioxygène.

On a donc les deux demi-équations suivantes :

Oxydation $2\ H_2O_{(l)} = O_{2\,(g)} + 4\ e^- + 4\ H^+_{(aq)}$ (1)

Réduction $Zn^{2+} + 2\ e^- = Zn_{(s)}$ (2)

En faisant (1) + 2×(2), on obtient

$2\ H_2O_{(l)} + 2\ Zn^{2+}_{(aq)} = O_{2\,(g)} + 4\ H^+_{(aq)} + 2\ Zn_{(s)}$

on peut tout diviser par deux

alors on a $Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Zn_{(s)} + \frac{1}{2}\ O_2\,(g) + 2\ H^+_{(aq)}$.

Remarque : Il est possible d'utiliser des coefficients stœchiométriques non entiers (ils doivent être écrits sous forme de fraction), en effet on raisonne à l'échelle macroscopique, c'est à dire en moles. Or il est possible d'obtenir une demi mole. Lorsqu'on raisonnait au niveau microscopique (au collège), il n'était pas concevable d'obtenir une demi molécule.

4. Cette transformation chimique est une transformation forcée. En effet l'eau et les ions Zn^{2+} ne réagissent pas ensemble spontanément dans la solution aqueuse de sulfate de zinc, on n'observe jamais l'apparition spontanée de métal $Zn_{(s)}$ dans une telle solution.

Pour que cette transformation chimique ait lieu, le générateur est nécessaire, il apporte de l'énergie aux réactifs.

Vérification théorique : Il faudrait calculer le quotient de réaction dans l'état initial $Q_{r,i}$ et on constaterait que $Q_{r,i}$ est supérieur à la constante d'équilibre K. Ce qui indiquerait que la transformation a lieu spontanément en sens inverse.

5.équation chimique		$Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} = Zn_{(s)} + \frac{1}{2}\ O_2\,(g) + 2\ H^+_{(aq)}$				
État du système	**Avancement (mol)**	**Quantités de matière (mol)**				
État initial	$x = 0$	**n**	**excès**	$n_{Zn} = 0$	$n_{O_2} = 0$	**beaucoup**
En cours de transformation	x	$n - x$	**excès**	x	$\frac{x}{2}$	**beaucoup**
État final	x_f	$n - x_f$	**excès**	x_f	$\frac{x_f}{2}$	**beaucoup**

L'eau est le solvant présent en grande quantité donc en excès. La solution de sulfate de zinc est acidifiée avec de l'acide sulfurique qui apporte dans l'état initial une grande quantité d'ions hydrogène $H^+_{(aq)}$.

B - Exploitations

1. A chaque fois que la réaction a lieu une fois, ce sont deux électrons qui circulent dans le circuit. La réaction a lieu *x* mol de fois. Q = 2 *x*.F

2. D'après le tableau d'avancement $n_{Zn} = x_f$, soit Q = 2.n_{Zn}.F. et $n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}}$ donc Q = 2. $\frac{m_{Zn}}{M_{Zn}}$.F.

D'autre part Q = I.Δt donc 2. $\frac{m_{Zn}}{M_{Zn}}$.F = I.Δt $\boxed{m_{Zn} = \frac{I.\Delta t.M_{Zn}}{2F}}$

$$m_{Zn} = \frac{80.10^3 \times 48 \times 3600 \times 65}{2 \times 10^5} = \frac{8,0.10^4 \times 48 \times 36.10^2 \times 65}{2 \times 10^5} = \frac{65 \times 8,0 \times 36 \times 48 \times 10^2 \times 10^4}{2 \times 10^5}$$

$$m_{Zn} = \frac{9.10^5 \times 10^2 \times 10^4}{2 \times 10^5}$$

m_{Zn} = 4,5.10^6 g soit 4,5 tonnes donc un ordre de grandeur de 10^6 g.

3. La masse de zinc réellement obtenue est plus faible :

Il est possible que la réaction de réduction des ions H^+ en dihydrogène gazeux ait lieu en même temps que celle de réduction des ions Zn^{2+}. Ainsi une partie des électrons mis en circulation par le générateur ne serait pas disponible pour réduire Zn^{2+} en zinc métallique.

Ou Le rendement de la réduction de Zn^{2+} n'est pas de 100 %.

Ou L'énoncé indique "L'intensité du courant peut atteindre 80 kA", alors l'intensité du courant n'est peut être pas constante.

4. D'après le tableau d'avancement $n_{O_2} = \frac{x_f}{2}$ et $n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m}$.

Q = 2 x_f.F donc Q = 4 n_{O_2}.F **Q = 4 $\frac{V_{O_2}}{V_m}$.F**

Le rendement de la réaction étant de η = 80%, on a v = η. V_{O_2} (=0,80. V_{O_2}) ou $V_{O_2} = \frac{v}{\eta}$

Q = 4. $\frac{v}{\eta.V_m}$.F

D'autre part Q = I.Δt, donc 4. $\frac{v}{\eta.V_m}$.F = I.Δt $\boxed{v = \frac{I.\Delta t.\eta.V_m}{4.F}}$

$$v = \frac{80.10^3 \times 48 \times 36.10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5} = \frac{8.10^4 \times 48 \times 36.10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5} = \frac{1,4.10^4 \times 10^4 \times 10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5}$$

$$v = \frac{1,4.10^{10} \times 0,20 \times 24}{10^5} = 1,4.10^5 \times \frac{1}{5} \times 24 = 1,4.10^5 \times 4,8 \quad v = 6,7.10^5 \text{ L},$$