BURHAN

Transformations forcées : l'électrolyse : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

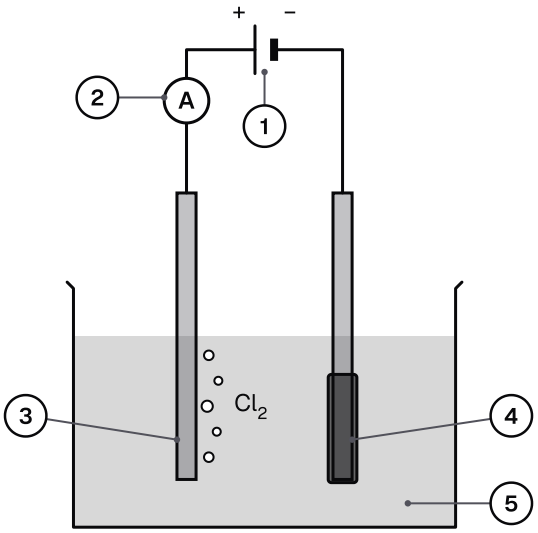
Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-forcees-electrolyse/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations forcées : l'électrolyse	Entraînement	7

Exercice 1

Électrolyse du chlorure de zinc, du schéma au bilan

Une solution de chlorure de zinc est électrolysée entre deux électrodes de graphite, A à gauche et B à droite. Le document représente le montage et les produits observés : un dégagement de dichlore sur une électrode, un dépôt de zinc sur l'autre.



Électrolyse d'une solution de chlorure de zinc entre deux électrodes de graphite

1 : générateur de tension continue

2 : ampèremètre

3 : électrode de graphite A

4 : électrode de graphite B

5 : solution de chlorure de zinc $(Zn^{2+} + 2\,Cl^{-})$

1.

Nommer l'anode et la cathode en justifiant à l'aide du schéma, puis contrôler la réponse avec les produits observés.

INDICE

La borne du générateur à laquelle est reliée chaque électrode décide de la nature de la réaction qui s'y produit.

CORRIGÉ

L'électrode A, à gauche, est reliée à la borne positive : c'est l'anode, siège d'une oxydation. L'électrode B, reliée à la borne négative, est la cathode, siège d'une réduction.

Les produits le confirment : le zinc, qui provient d'une réduction, se dépose sur B, et le dichlore, produit d'une oxydation, se dégage sur A.

L'électrode A est donc l'anode et l'électrode B la cathode.

2.

Indiquer le sens de déplacement des électrons dans les fils, puis celui des ions zinc(II) et chlorure dans la solution.

INDICE

Partir de la borne d'où sort le courant ; les électrons vont en sens contraire.

CORRIGÉ

Les électrons quittent l'anode A, rejoignent la borne positive, traversent le générateur et vont de la borne négative vers la cathode B.

Dans la solution, les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ migrent vers la cathode B et les ions $\mathrm{Cl^{-}}$ vers l'anode A.

3.

Écrire la demi-équation propre à l'électrode A, puis celle de l'électrode B.

INDICE

Le dichlore provient des ions chlorure, le zinc des ions zinc(II) ; chaque demi-équation suit la nature de son électrode.

CORRIGÉ

À l'anode A, oxydation des ions chlorure :

$$\mathrm{2\,Cl^{-}_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2\,e^{-}}$$

À la cathode B, réduction des ions zinc(II) :

$$\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,e^{-} \rightleftharpoons Zn_{(s)}}$$

Chaque demi-équation est écrite avec la double flèche, dans le sens de la réaction à son électrode.

4.

Établir l'équation bilan de cette électrolyse et préciser z.

INDICE

Les deux demi-équations échangent déjà le même nombre d'électrons.

CORRIGÉ

Les deux demi-équations échangent deux électrons ; leur somme donne le bilan :

$$\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^{-}_{(aq)} \longrightarrow Zn_{(s)} + Cl_{2(g)}}$$

Ce bilan échange $z = 2$ électrons ; c'est le générateur qui fixe son sens.

5.

Mis en contact, le zinc et le dichlore réagissent spontanément pour redonner des ions zinc(II) et chlorure. Que peut-on en conclure sur la transformation réalisée par le générateur ?

INDICE

Comparer le sens du bilan de l'électrolyse au sens dans lequel ces espèces réagissent d'elles-mêmes.

CORRIGÉ

Le bilan forme du zinc et du dichlore à partir des ions : il est écrit dans le sens inverse de la réaction spontanée entre ces deux corps.

L'électrolyse du chlorure de zinc est donc une transformation forcée, qui cesse dès que le générateur est déconnecté.

Exercice 2

Nitrate d'argent : cristaux d'argent et dioxygène

On électrolyse une solution de nitrate d'argent entre deux électrodes de graphite. Des cristaux d'argent brillants poussent sur l'électrode reliée à la borne négative, et des bulles de dioxygène se dégagent sur l'autre ; les ions nitrate ne réagissent pas. Relevés et données :

Grandeur	Valeur
intensité, constante	$I = 0{,}450\ \mathrm{A}$
durée de l'électrolyse	$\Delta t = 35{,}0\ \mathrm{min}$
volume molaire à $20\ ^\circ\mathrm{C}$	$V_m = 24{,}0\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$
masse molaire de l'argent	$M(\mathrm{Ag}) = 107{,}9\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$
faraday	$\mathcal{F} = 9{,}65\times 10^{4}\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$

1.

Nommer chaque électrode et écrire la demi-équation de la réaction observée à sa surface.

INDICE

L'argent provient de la réduction de ses ions ; le dioxygène provient d'une oxydation de l'eau.

CORRIGÉ

À la cathode, reliée à la borne négative, les ions argent sont réduits :

$$\mathrm{Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons Ag_{(s)}}$$

À l'anode, l'eau est oxydée en dioxygène :

$$\mathrm{6\,H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4\,H_3O^{+}_{(aq)} + 4\,e^{-}}$$

La cathode reçoit les cristaux d'argent et l'anode le dégagement de dioxygène.

2.

Écrire le bilan de l'électrolyse du nitrate d'argent et la valeur de z.

INDICE

Multiplier la demi-équation de la cathode pour qu'elle échange autant d'électrons que celle de l'anode.

CORRIGÉ

On multiplie par quatre la demi-équation de la cathode, qui échange alors quatre électrons, puis on additionne :

$$\begin{aligned} &4\,\mathrm{Ag^{+}_{(aq)}} + 6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \\ &\longrightarrow 4\,\mathrm{Ag_{(s)}} + \mathrm{O_{2(g)}} \\ &\quad + 4\,\mathrm{H_3O^{+}_{(aq)}} \end{aligned}$$

Le bilan échange $z = 4$ électrons.

3.

Calculer la quantité d'électricité Q reçue par la cuve.

INDICE

La durée s'exprime en secondes dans la relation entre charge, intensité et durée.

CORRIGÉ

La durée vaut $\Delta t = 35{,}0 \times 60 = 2{,}10 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 0{,}450 \times 2{,}10 \times 10^{3} \\ &= 9{,}45 \times 10^{2}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

La cuve a reçu $9{,}45 \times 10^{2}\ \mathrm{C}$ pendant les trente-cinq minutes.

4.

Dresser le tableau d'avancement de l'électrolyse et calculer l'avancement x.

INDICE

La colonne des électrons vaut le nombre d'électrons du bilan multiplié par l'avancement.

CORRIGÉ

État	$\mathrm{Ag^+}$	$\mathrm{H_2O}$	Ag	$\mathrm{O_2}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_0	excès	0	0	0	0
en cours	$n_0 - 4x$	excès	$4x$	x	$4x$	$4x$

De $Q = 4\,x\,\mathcal{F}$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{9{,}45 \times 10^{2}}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 2{,}45 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'avancement final de l'électrolyse vaut $2{,}45 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

5.

Calculer la masse d'argent déposée.

INDICE

Le coefficient de l'argent dans le bilan relie sa quantité à l'avancement.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{Ag}) = 4x = \dfrac{Q}{\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire :

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Ag})}{\mathcal{F}} \\ &= \frac{9{,}45 \times 10^{2} \times 107{,}9}{9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}06\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

La cathode se couvre de $1{,}06\,\mathrm{g}$ d'argent.

6.

Calculer le volume de dioxygène formé à l'anode.

INDICE

La quantité de dioxygène se lit dans le tableau ; le volume molaire donné fait passer au volume.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{O_2}) = x = \dfrac{Q}{4\,\mathcal{F}}$:

$$\begin{aligned} V &= \frac{Q \cdot V_m}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{9{,}45 \times 10^{2} \times 24{,}0}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 5{,}88 \times 10^{-2}\ \mathrm{L} \end{aligned}$$

Il se dégage $5{,}88 \times 10^{-2}\ \mathrm{L}$ de dioxygène, soit environ $58{,}8\ \mathrm{mL}$.

Exercice 3

Proposer un protocole d'argenture d'une médaille

On veut argenter une médaille en laiton. On dispose du matériel suivant :

Matériel	Précision
générateur de tension continue	réglable, bornes positive et négative repérées
ampèremètre, interrupteur, fils	à brancher dans le circuit
plaque d'argent	métal pur
médaille en laiton	décapée et dégraissée
solution de nitrate d'argent	ions $\mathrm{Ag^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$
bécher, balance, chronomètre	matériel courant

1.

Proposer un protocole permettant de déposer de l'argent sur la médaille, en précisant quelle pièce relier à quelle borne du générateur et où placer l'ampèremètre. Schématiser ensuite le montage en légendant le générateur et ses bornes, l'ampèremètre, l'anode et la cathode, et en fléchant le sens du courant et celui des électrons le long du circuit.

INDICE

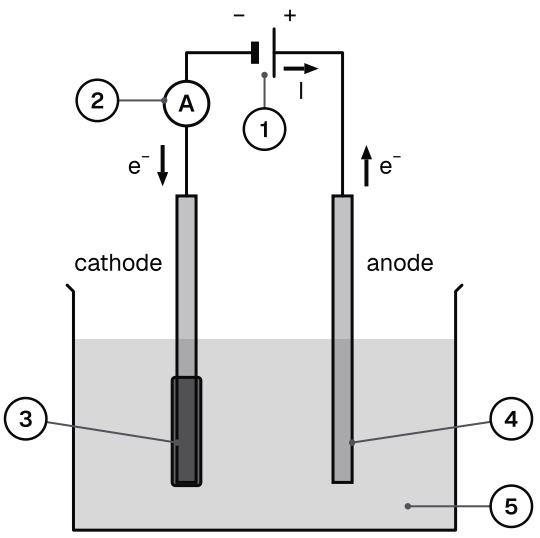
L'argent doit se déposer sur la médaille par réduction des ions argent ; une réduction se produit à l'électrode reliée à une borne bien précise.

CORRIGÉ

- peser la médaille propre et sèche ;
- relier la médaille à la borne négative du générateur et la plaque d'argent à la borne positive, l'ampèremètre et l'interrupteur étant placés en série ;
- plonger les deux pièces face à face dans la solution de nitrate d'argent, sans qu'elles se touchent ;
- fermer l'interrupteur, régler une intensité faible et la maintenir constante pendant une durée chronométrée ;
- ouvrir le circuit, rincer la médaille à l'eau distillée, la sécher et la peser à nouveau.

Schéma. Le schéma placé sous ce corrigé représente le montage attendu : la cuve et ses deux pièces, le générateur avec ses bornes repérées, l'ampèremètre en série, le nom de chaque électrode. Le courant sort de la borne positive et entre dans la solution par la plaque d'argent ; les électrons circulent en sens inverse dans les fils, de la plaque vers la borne positive, puis de la borne négative vers la médaille.

La médaille, reliée à la borne négative, est la cathode où l'argent se dépose ; la plaque d'argent, reliée à la borne positive, est l'anode.



Montage proposé pour argenter la médaille ; la plaque d'argent se dissout et aucun produit ne se forme de ce côté

1 : générateur de tension continue

2 : ampèremètre

3 : médaille à argenter

4 : plaque d'argent

5 : solution de nitrate d'argent $(\mathrm{Ag^+ + NO_3^-})$

2.

Pour chacune des deux pièces, écrire la demi-équation qui décrit sa transformation.

INDICE

À l'anode, le métal de la plaque perd des électrons ; à la cathode, les ions du même métal en gagnent.

CORRIGÉ

À l'anode, la plaque d'argent est oxydée :

$$\mathrm{Ag_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq)} + e^-}$$

À la cathode, les ions argent sont réduits sur la médaille :

$$\mathrm{Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}}$$

Les deux demi-équations échangent un électron et sont inverses l'une de l'autre.

3.

Montrer que la concentration en ions argent de la solution reste constante pendant l'argenture.

INDICE

Comparer les quantités d'ions argent formés à l'anode et consommés à la cathode pendant la même durée, pour un même courant.

CORRIGÉ

Les deux électrodes sont traversées par le même courant pendant la même durée : elles échangent la même quantité d'électrons.

Chaque électron libéré à l'anode y forme un ion Ag^{+}, et chaque électron reçu par la cathode y consomme un ion Ag^{+}.

Autant d'ions argent sont formés que consommés : leur concentration reste constante, le volume de solution ne changeant pas.

4.

Comment déterminer, à la fin de l'expérience, la masse d'argent déposée ? Pourquoi l'intensité doit-elle rester constante ?

INDICE

Penser à la balance de la liste de matériel, puis à ce que suppose le calcul de la charge reçue à partir de l'intensité et de la durée.

CORRIGÉ

La masse d'argent déposée est la différence entre la masse de la médaille après l'électrolyse, rincée et séchée, et sa masse avant.

Une intensité constante permet de calculer la charge reçue par le produit de l'intensité et de la durée, donc de prévoir ou de vérifier la masse déposée.

La double pesée et une intensité constante rendent ainsi la mesure comparable au calcul.

5.

Énoncer trois règles de sécurité adaptées à cette manipulation.

INDICE

Penser aux effets d'une solution de sel d'argent sur la peau et les yeux, au circuit électrique et au devenir des solutions usagées.

CORRIGÉ

- porter des gants et des lunettes : le nitrate d'argent est corrosif et noircit la peau ;
- ouvrir le circuit avant de manipuler les électrodes ;
- verser la solution usagée dans un bidon de récupération, jamais dans l'évier, les ions argent étant toxiques pour l'environnement.

Ces trois règles protègent l'opérateur, le matériel et l'environnement pendant l'argenture.

Exercice 4

Nickelage suivi par pesées : intensité du courant

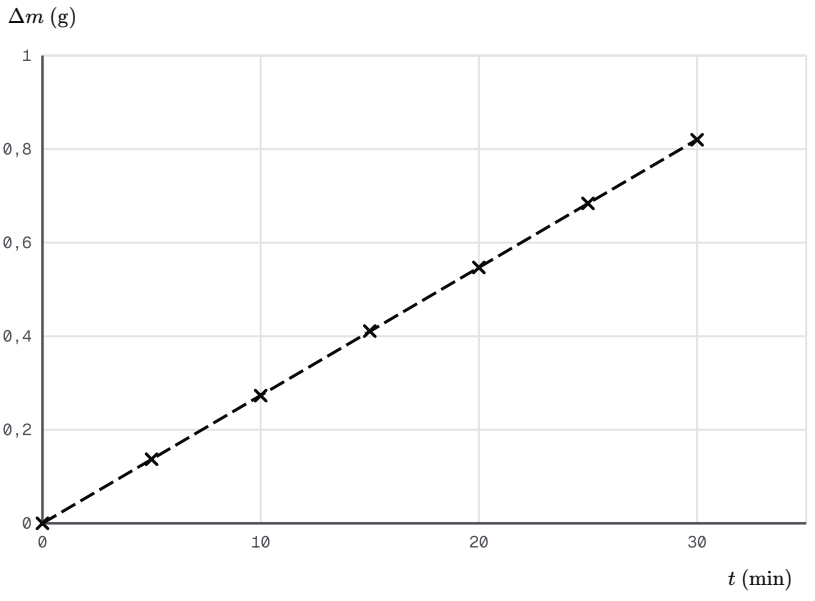
Une plaque d'acier, reliée à la borne négative d'un générateur, est nickelée dans un bain de sulfate de nickel(II) ; l'anode est en graphite et il s'y dégage du dioxygène. Le bilan de l'électrolyse échange $z = 4$ électrons :

$$\begin{aligned} 2\,\mathrm{Ni}^{2+}_{(\mathrm{aq})} + 6\,\mathrm{H_2O}_{(\ell)} \\ \longrightarrow 2\,\mathrm{Ni}_{(\mathrm{s})} + \mathrm{O_{2(g)}} \\ + 4\,\mathrm{H_3O}^{+}_{(\mathrm{aq})} \end{aligned}$$

L'intensité, maintenue constante, n'est pas connue : on la détermine en pesant la plaque, rincée et séchée, à intervalles réguliers.

t (min)	0	5	10	15	20	25	30
m (g)	12,400	12,537	12,673	12,811	12,947	13,084	13,220

Le document représente la variation de masse $\Delta m = m - m_0$ de la plaque en fonction du temps, pour toutes les pesées, avec la droite de modélisation. Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^4\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Ni}) = 58{,}7\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.



Variation de masse de la plaque d'acier en fonction du temps pendant le nickelage, et droite de modélisation

1.

Justifier que la plaque d'acier est la cathode, puis écrire la réduction qui s'y déroule.

INDICE

La borne à laquelle la plaque est reliée et le dépôt observé indiquent le type de réaction.

CORRIGÉ

La plaque est reliée à la borne négative et du nickel s'y dépose : une réduction s'y produit, c'est la cathode.

$$\mathrm{Ni^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Ni_{(s)}}$$

La plaque d'acier est donc la cathode, où les ions nickel(II) sont réduits.

2.

Montrer à partir du document que la masse de nickel déposée est proportionnelle à la durée, puis déterminer le coefficient de proportionnalité a en $\mathrm{g\cdot min^{-1}}$.

INDICE

Une droite de modélisation qui passe par l'origine traduit une proportionnalité ; son coefficient se lit avec un point de la droite éloigné de l'origine.

CORRIGÉ

Les points de mesure sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : Δm est proportionnelle à t.

La droite passe par le point d'abscisse $30\,\mathrm{min}$ et d'ordonnée $0{,}820\,\mathrm{g}$:

$$\begin{aligned} a &\approx \frac{0{,}820}{30} \\ &\approx 2{,}73\times10^{-2}\,\mathrm{g\cdot min^{-1}} \end{aligned}$$

La masse de nickel déposée croît d'environ $2{,}73\times10^{-2}\,\mathrm{g}$ par minute.

3.

À l'aide d'un tableau d'avancement, montrer que l'intensité vérifie $I = \dfrac{2\,\mathcal{F}\,a'}{M(\mathrm{Ni})}$, où a' est le coefficient a exprimé en $\mathrm{g\cdot s^{-1}}$, puis calculer I.

INDICE

La quantité de nickel déposé et la quantité d'électrons échangés se lisent toutes deux dans le tableau, en fonction de l'avancement.

CORRIGÉ

État	$\mathrm{Ni^{2+}}$	$\mathrm{H_2O}$	Ni	$\mathrm{O_2}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_0	excès	0	0	0	0
en cours	$n_0 - 2x$	excès	$2x$	x	$4x$	$4x$

Relation. Après une durée t en secondes, $I\cdot t = 4\,x\,\mathcal{F}$ et $n(\mathrm{Ni}) = 2x = \dfrac{I\cdot t}{2\,\mathcal{F}}$. La masse déposée vaut donc $\Delta m = \dfrac{M(\mathrm{Ni})\,I}{2\,\mathcal{F}}\,t$: son coefficient est $a' = \dfrac{M(\mathrm{Ni})\,I}{2\,\mathcal{F}}$, d'où la relation demandée.

Calcul. Avec $a' = \dfrac{a}{60}$:

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\,\mathcal{F}\,a}{60\,M(\mathrm{Ni})} \\ &= \frac{2\times 9{,}65\times 10^{4}}{60\times 58{,}7} \\ &\quad\times 2{,}73\times 10^{-2} \\ &= 1{,}50\ \mathrm{A} \end{aligned}$$

Le courant de nickelage a une intensité de $1{,}50\ \mathrm{A}$.

4.

Quelle masse de nickel aurait-on déposée au bout de $90{,}0\ \mathrm{min}$, avec la même intensité ?

INDICE

La proportionnalité établie par le document reste valable tant que l'intensité ne change pas.

CORRIGÉ

La masse déposée reste proportionnelle à la durée, de coefficient a :

$$\begin{aligned} \Delta m &= a\cdot t \\ &= 2{,}73\times 10^{-2}\times 90{,}0 \\ &= 2{,}46\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Au bout d'une heure et demie, la plaque aurait gagné $2{,}46\ \mathrm{g}$ de nickel.

5.

Pourquoi faut-il rincer et sécher la plaque avant chaque pesée, et maintenir l'intensité constante pendant toute l'expérience ?

INDICE

Penser à ce qui peut s'ajouter à la masse du dépôt, et à l'hypothèse qui rend la masse proportionnelle à la durée.

CORRIGÉ

Une plaque mouillée porte de la solution, dont la masse fausserait la pesée du seul dépôt de nickel.

La masse n'est proportionnelle à la durée que si l'intensité est constante : sinon la droite ne permettrait pas de calculer I.

Le rinçage, le séchage et une intensité constante sont donc les conditions d'une exploitation correcte des pesées.

Exercice 5

Plombage d'une plaque d'acier : épaisseur du dépôt

Une plaque d'acier destinée à une cuve d'acide doit résister à la corrosion : on la recouvre de plomb. La plaque est reliée à la borne négative d'un générateur et plongée dans un bain contenant des ions plomb(II), face à une anode en plomb. Données de l'opération :

Grandeur	Valeur
surface recouverte, deux faces	$S = 2{,}50 \times 10^{2}\,\mathrm{cm^{2}}$
intensité, constante	$I = 2{,}00\,\mathrm{A}$
durée	$\Delta t = 30{,}0\,\mathrm{min}$
masse molaire du plomb	$M(\mathrm{Pb}) = 207{,}2\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$
masse volumique du plomb	$\rho = 11{,}3\,\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$

On donne $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$ et $1\,\mu\mathrm{m} = 10^{-4}\,\mathrm{cm}$.

1.

Traduire par une demi-équation ce qui arrive à l'anode de plomb, puis à la plaque d'acier.

INDICE

L'anode en plomb s'oxyde ; les ions plomb(II) du bain se réduisent sur la plaque.

CORRIGÉ

À l'anode, le plomb est oxydé :

$$\mathrm{Pb_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^{-}}$$

À la cathode, la plaque d'acier, les ions plomb(II) sont réduits :

$$\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^{-}} \rightleftharpoons \mathrm{Pb_{(s)}}$$

Le plomb quitte l'anode et se dépose sur la plaque, avec deux électrons échangés par atome.

2.

Calculer la charge électrique Q qui traverse la cuve pendant le plombage.

INDICE

La durée doit être convertie dans l'unité du système international.

CORRIGÉ

La durée vaut $\Delta t = 30{,}0 \times 60 = 1{,}80 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 2{,}00 \times 1{,}80 \times 10^{3} \\ &= 3{,}60 \times 10^{3}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

La cuve reçoit $3{,}60 \times 10^{3}\ \mathrm{C}$ pendant le plombage.

3.

À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de plomb déposée sur la plaque.

INDICE

Le dépôt d'un atome de plomb demande deux électrons ; la charge reçue est celle des électrons échangés.

CORRIGÉ

État	Pb **(anode)**	$\mathrm{Pb^{2+}}$	Pb **(plaque d'acier)**	$n(\mathrm{e^-})$
initial	excès	n_0	0	0
en cours	excès	n_0	x	$2x$

De $Q = 2\,x\,\mathcal{F}$ et $n(\mathrm{Pb}) = x$:

$$\begin{aligned} n(\mathrm{Pb}) &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{3{,}60 \times 10^{3}}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}87 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

La plaque reçoit $1{,}87 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$ de plomb.

4.

En déduire la masse de plomb déposée.

INDICE

La masse molaire relie la quantité de matière à la masse.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{Pb}) = x = \dfrac{Q}{2\,\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire :

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Pb})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{3{,}60 \times 10^{3} \times 207{,}2}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 3{,}86\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Le dépôt de plomb a une masse de $3{,}86\ \mathrm{g}$, calculée sans arrondi intermédiaire.

5.

Le dépôt est uniforme. Calculer son épaisseur e, en micromètres.

INDICE

La masse du dépôt est celle d'une couche dont le volume est le produit de la surface par l'épaisseur.

CORRIGÉ

De $m = \rho \cdot S \cdot e$, avec la masse non arrondie $3{,}865\ \mathrm{g}$:

$$\begin{aligned} e &= \frac{m}{\rho \cdot S} \\ &= \frac{3{,}865}{11{,}3 \times 2{,}50 \times 10^{2}} \\ &= 1{,}37 \times 10^{-3}\ \mathrm{cm} \end{aligned}$$

Avec $1\ \mu\mathrm{m} = 10^{-4}\ \mathrm{cm}$, l'épaisseur vaut $e = 13{,}7\ \mu\mathrm{m}$, une couche mince qui sépare l'acier de l'acide.

Exercice 6

Sulfate de cadmium : volume de dioxygène et rendement

On électrolyse une solution de sulfate de cadmium entre deux électrodes de platine, sous une intensité constante $I = 0{,}350\ \mathrm{A}$. Un dépôt de cadmium apparaît sur l'électrode reliée à la borne négative ; du dioxygène se dégage sur l'autre, et on le recueille dans une éprouvette graduée retournée. Volumes relevés :

t (min)	$V(\mathrm{O_2})$ (mL)
$5{,}0$	$6{,}2$
$10{,}0$	$12{,}3$
$15{,}0$	$18{,}5$
$20{,}0$	$24{,}7$
$25{,}0$	$30{,}9$

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C\cdot mol^{-1}}$; $V_m = 24{,}4\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ dans les conditions de l'expérience, à $25\ ^\circ\mathrm{C}$.

1.

Écrire les demi-équations aux électrodes, puis l'équation bilan de l'électrolyse et le nombre z d'électrons échangés.

INDICE

Le cadmium provient de la réduction de ses ions ; le dioxygène, de l'oxydation de l'eau ; les électrons doivent s'équilibrer avant l'addition.

CORRIGÉ

À la cathode, les ions cadmium(II) sont réduits ; à l'anode, l'eau est oxydée :

$$\mathrm{Cd^{2+}_{(aq)} + 2\,e^- \rightleftharpoons Cd_{(s)}}$$

$$\mathrm{6\,H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons O_{2(g)} + 4\,H_3O^+_{(aq)} + 4\,e^-}$$

Deux ions cadmium(II) réduits consomment les quatre électrons libérés par l'oxydation de l'eau ; la somme donne :

$$\mathrm{2\,Cd^{2+}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(\ell)} \longrightarrow 2\,Cd_{(s)} + O_{2(g)} + 4\,H_3O^+_{(aq)}}$$

Le bilan échange $z = 4$ électrons.

2.

Les mesures montrent-elles que le dioxygène se forme à vitesse constante ? Justifier.

INDICE

Calculer, pour quelques relevés, le volume formé par minute.

CORRIGÉ

Le rapport $\dfrac{V}{t}$ vaut $\dfrac{6{,}2}{5{,}0} = 1{,}24\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ au premier relevé et $\dfrac{30{,}9}{25{,}0} = 1{,}24\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ au dernier ; les autres relevés donnent $1{,}23$ ou $1{,}24\,\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le volume est proportionnel au temps : le dioxygène se forme à vitesse constante, ce qu'attend un courant d'intensité constante.

3.

Calculer la quantité d'électricité reçue au bout de $25{,}0\,\text{min}$, puis l'avancement x à l'aide d'un tableau d'avancement.

INDICE

Convertir la durée en secondes ; la colonne des électrons relie la charge à l'avancement.

CORRIGÉ

La durée vaut $\Delta t = 25{,}0 \times 60 = 1{,}50 \times 10^{3}\,\text{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 0{,}350 \times 1{,}50 \times 10^{3} \\ &= 5{,}25 \times 10^{2}\,\text{C} \end{aligned}$$

État	Cd^{2+}	H_2O	Cd	O_2	H_3O^{+}	$n(\text{e}^{-})$
initial	n_0	excès	0	0	0	0
en cours	$n_0 - 2x$	excès	$2x$	x	$4x$	$4x$

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{5{,}25 \times 10^{2}}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}36 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Au bout de vingt-cinq minutes, l'avancement vaut $1{,}36 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

4.

Calculer le volume de dioxygène attendu au bout de $25{,}0\,\mathrm{min}$ si tous les électrons servaient au bilan.

INDICE

La quantité de dioxygène se lit dans le tableau d'avancement ; le volume molaire donné fait passer au volume.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{O_2}) = x = \dfrac{Q}{4\,\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire :

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{th}} &= \frac{Q \cdot V_m}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{5{,}25 \times 10^{2} \times 24{,}4}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 3{,}32 \times 10^{-2}\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

On attendrait $33{,}2\,\mathrm{mL}$ de dioxygène au bout de vingt-cinq minutes.

5.

En déduire le rendement de la production de dioxygène.

INDICE

Le rendement compare la quantité obtenue à la quantité calculée ; pour un gaz pris dans les mêmes conditions, les volumes suffisent.

CORRIGÉ

Avec la valeur non arrondie $V_{\mathrm{th}} = 33{,}19\,\mathrm{mL}$:

$$\begin{aligned} r &= \frac{V_{\mathrm{mes}}}{V_{\mathrm{th}}} \\ &= \frac{30{,}9}{33{,}19} \\ &= 0{,}931 \end{aligned}$$

Le rendement de la production de dioxygène vaut $0{,}931$, soit $93{,}1\,\%$.

6.

Proposer une explication de l'écart entre le volume mesuré et le volume attendu.

INDICE

Penser à ce que peut devenir une partie du gaz formé, et aux autres réactions possibles à l'anode.

CORRIGÉ

Une partie du dioxygène formé se dissout dans la solution et n'atteint pas l'éprouvette ; une petite part des électrons peut aussi servir à une réaction concurrente à l'anode.

Le volume recueilli est donc un peu inférieur au volume calculé, ce que traduit un rendement inférieur à 1.

Exercice 7

Nickel et dibrome : quotient de réaction à deux instants

On électrolyse une solution de bromure de nickel(II) entre deux électrodes de graphite, sous une intensité constante. Du nickel se dépose à la cathode ; du dibrome, qui reste dissous, se forme à l'anode. Le nickel et le dibrome réagissent spontanément selon l'équation :

$$\mathrm{Ni_{(s)} + Br_{2(aq)} \rightleftharpoons Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,Br^{-}_{(aq)}}$$

de constante d'équilibre $K = 3 \times 10^{45}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Données de l'expérience :

Grandeur	Valeur
volume de solution, constant	$V = 200\,\mathrm{mL}$
concentrations initiales	$[\mathrm{Ni^{2+}}]_0 = 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{Br^{-}}]_0 = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$
intensité	$I = 0{,}500\,\mathrm{A}$
instants étudiés	$t_1 = 10{,}0\,\mathrm{min}$; $t_2 = 30{,}0\,\mathrm{min}$
masse molaire du nickel	$M(\mathrm{Ni}) = 58{,}7\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$
faraday	$\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$

1.

Quel est le bilan de cette électrolyse ? Préciser z.

INDICE

Repérer les espèces que le générateur consomme et celles qu'il forme pendant l'électrolyse.

CORRIGÉ

L'électrolyse consomme les ions et forme le nickel et le dibrome :

$$\mathrm{Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,Br^{-}_{(aq)} \longrightarrow Ni_{(s)} + Br_{2(aq)}}$$

Le bilan, écrit dans le sens imposé par le générateur, échange $z = 2$ électrons.

2.

Dresser le tableau d'avancement de l'électrolyse en quantités de matière, puis calculer l'avancement aux instants t_1 et t_2.

INDICE

Les quantités initiales se tirent des concentrations et du volume ; la charge reçue à chaque instant donne l'avancement.

CORRIGÉ

Quantités initiales : $n_1 = 0{,}100 \times 0{,}200 = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'ions nickel(II) et $n_2 = 4{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'ions bromure.

État	Ni^{2+}	Br^-	Ni	Br_2	$n(\text{e}^-)$
initial	n_1	n_2	0	0	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	$2x$

De $I \cdot t = 2\,x\,\mathcal{F}$, avec $t_1 = 600\,\text{s}$ et $t_2 = 1{,}80 \times 10^{3}\,\text{s}$:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{I \cdot t_1}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{0{,}500 \times 600}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}55 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{I \cdot t_2}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{0{,}500 \times 1{,}80 \times 10^{3}}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 4{,}66 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

L'avancement vaut $1{,}55 \times 10^{-3}\,\text{mol}$ à l'instant t_1 et $4{,}66 \times 10^{-3}\,\text{mol}$ à l'instant t_2.

3.

Calculer le quotient de réaction Q_r associé à l'équation de la réaction spontanée aux instants t_1 et t_2.

INDICE

Le nickel solide n'apparaît pas dans le quotient ; chaque concentration se déduit du tableau et du volume de solution.

CORRIGÉ

Seules les espèces dissoutes figurent dans le quotient :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Ni^{2+}}]\,[\mathrm{Br^-}]^2}{[\mathrm{Br_2}]}$$

Instant t_1. Les concentrations, gardées avec un chiffre de plus, valent $[\mathrm{Ni^{2+}}] = 9{,}223 \times 10^{-2}$, $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}1845$ et $[\mathrm{Br_2}] = 7{,}772 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_{r1} &= \frac{9{,}223 \times 10^{-2} \times 0{,}1845^2}{7{,}772 \times 10^{-3}} \\ &= 0{,}404 \end{aligned}$$

Instant t_2. De même, $[\mathrm{Ni^{2+}}] = 7{,}668 \times 10^{-2}$, $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}1534$ et $[\mathrm{Br_2}] = 2{,}332 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_{r2} &= \frac{7{,}668 \times 10^{-2} \times 0{,}1534^2}{2{,}332 \times 10^{-2}} \\ &= 7{,}74 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Le quotient de réaction passe de $0{,}404$ à l'instant t_1 à $7{,}74 \times 10^{-2}$ à l'instant t_2.

4.

Comparer Q_r à K aux deux instants et conclure sur la nature de la transformation.

INDICE

Le critère d'évolution spontanée indique dans quel sens évolue un système selon la position de son quotient par rapport à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Aux deux instants, Q_r est très inférieur à $K = 3 \times 10^{45}$: seul, le système évoluerait dans le sens direct, celui de la réaction spontanée.

Or Q_r diminue de l'instant t_1 à l'instant t_2 : il s'éloigne de K, le système évolue dans le sens inverse de son sens spontané.

L'électrolyse du bromure de nickel(II) est donc une transformation forcée.

5.

Calculer la masse de nickel déposée à l'instant t_2.

INDICE

La quantité de nickel se lit dans le tableau ; la masse molaire fait passer à la masse.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{Ni}) = x_2 = \dfrac{I \cdot t_2}{2\,\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire :

$$\begin{aligned} m &= \frac{I \cdot t_2 \cdot M(\mathrm{Ni})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{9{,}00 \times 10^{2} \times 58{,}7}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}274\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Au bout de trente minutes, $0{,}274\ \mathrm{g}$ de nickel s'est déposé sur la cathode.