BURHAN

Transformations forcées : l'électrolyse : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

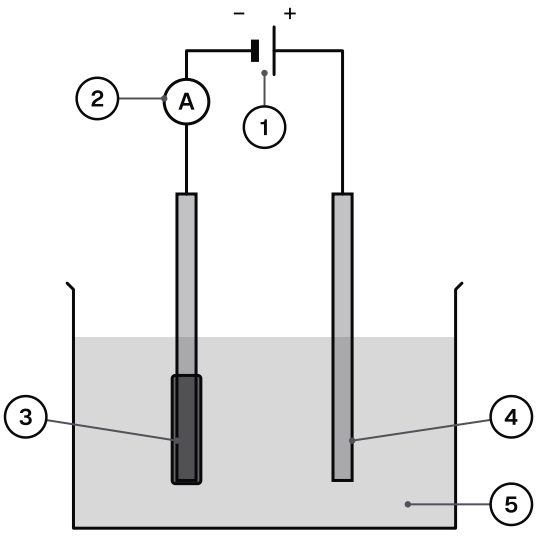
Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-forcees-electrolyse/exercices/examen

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations forcées : l'électrolyse	Niveau examen	5

Exercice 1 6,25 pts

Nickelage à anode soluble d'une pièce d'acier

Un atelier protège des pièces d'acier par un dépôt de nickel. La pièce à nickeler et une plaque de nickel plongent dans une solution de sulfate de nickel(II) ; un générateur de tension continue impose le courant (document). Pendant l'opération, la pièce se couvre de nickel et la plaque s'amincit, sans dégagement gazeux à l'anode. Les deux parties sont indépendantes.



Nickelage d'une pièce d'acier face à une plaque de nickel ; la plaque se dissout et aucun produit ne se forme de ce côté

1 : générateur de tension continue

2 : ampèremètre

3 : pièce d'acier à nickeler

4 : plaque de nickel

5 : solution de sulfate de nickel(II) $(\mathrm{Ni^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}})$

1. 0,5 pts

Partie A : Électrodes et équations du nickelage

D'après le schéma, quelle électrode est reliée à la borne positive du générateur ? En déduire l'anode et la cathode, et contrôler avec les observations.

INDICE

La borne positive du générateur est reliée à l'électrode où se produit une oxydation.

CORRIGÉ

La plaque de nickel, à droite, est reliée à la borne positive : c'est l'anode, siège d'une oxydation. La pièce d'acier, à gauche, reliée à la borne négative, est la cathode.

L'observation le confirme : le nickel se dépose sur la pièce, et un dépôt métallique ne se forme qu'à la cathode.

2. 0,75 pts

Donner la demi-équation qui se produit sur la plaque, puis celle qui se produit sur la pièce.

INDICE

À l'anode soluble, c'est le métal de la plaque qui perd des électrons ; à la cathode, ce sont ses ions qui en gagnent.

CORRIGÉ

À l'anode, le nickel de la plaque est oxydé :

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

À la cathode, les ions nickel(II) sont réduits sur la pièce :

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

Les deux demi-équations, écrites avec la double flèche, sont inverses l'une de l'autre.

3. 0,5 pts

Écrire l'équation bilan de l'électrolyse et préciser z. Pourquoi parle-t-on d'électrolyse à anode soluble ?

INDICE

Additionner les deux demi-équations et regarder ce que deviennent les ions nickel(II).

CORRIGÉ

Les ions nickel(II) formés à l'anode sont consommés en même quantité à la cathode ; le bilan se réduit à un transport de métal :

$$\mathrm{Ni_{(s)}\ (plaque)} \longrightarrow \mathrm{Ni_{(s)}\ (pièce)}$$

Il échange $z = 2$ électrons. L'anode est dite soluble parce que son métal passe en solution, à mesure qu'il se dépose sur la cathode.

4. 0,75 pts

Montrer que la concentration en ions nickel(II) de la solution reste constante pendant le nickelage.

INDICE

Comparer, pendant une même durée, la quantité d'ions nickel(II) produits à l'anode et celle consommée à la cathode.

CORRIGÉ

Les deux électrodes sont traversées par le même courant pendant la même durée : elles échangent la même quantité d'électrons $n(\mathrm{e}^-)$.

À l'anode, $n(\mathrm{e}^-)$ électrons libérés correspondent à $\frac{n(\mathrm{e}^-)}{2}$ ions nickel(II) formés ; à la cathode, $n(\mathrm{e}^-)$ électrons reçus consomment $\frac{n(\mathrm{e}^-)}{2}$ ions nickel(II).

La quantité d'ions nickel(II) ne change pas, et le volume de solution non plus : leur concentration reste constante.

5. 0,5 pts

Le schéma comporte un ampèremètre. Comment est-il branché, et pourquoi surveille-t-on l'intensité pendant le dépôt ?

INDICE

Un appareil qui mesure l'intensité est traversé par tout le courant ; la masse déposée dépend de la charge reçue.

CORRIGÉ

L'ampèremètre est branché en série dans le circuit, entre le générateur et la cuve.

On surveille l'intensité pour la maintenir constante : la charge reçue vaut alors le produit de l'intensité par la durée, ce qui permet de régler la durée sur l'épaisseur voulue.

6. 0,5 pts

Partie B : Durée du dépôt d'une couche de nickel

On veut déposer une couche uniforme d'épaisseur $e = 10{,}0\,\mu\text{m}$ sur une surface $S = 1{,}20 \times 10^{2}\,\text{cm}^{2}$, avec un courant d'intensité constante $I = 3{,}00\,\text{A}$. À la cathode, les ions nickel(II) captent deux électrons par atome déposé, et l'anode de nickel s'oxyde en même quantité.

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58{,}7\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho(\text{Ni}) = 8{,}90\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $1\,\mu\text{m} = 10^{-4}\,\text{cm}$.

Calculer la masse de nickel à déposer.

INDICE

La masse d'une couche uniforme se tire de son volume, produit de la surface par l'épaisseur, et de la masse volumique.

CORRIGÉ

L'épaisseur vaut $e = 1{,}00 \times 10^{-3}\,\text{cm}$.

$$\begin{aligned} m &= \rho \cdot S \cdot e \\ &= 8{,}90 \times 1{,}20 \times 10^{2} \\ &\quad \times 1{,}00 \times 10^{-3} \\ &= 1{,}07\,\text{g} \end{aligned}$$

Il faut déposer $1{,}07\,\text{g}$ de nickel ; la valeur non arrondie $1{,}068\,\text{g}$ est gardée pour la suite.

7. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement du nickelage, puis calculer la quantité de nickel à déposer et la quantité d'électrons nécessaire.

INDICE

Le nickel passe de la plaque à la pièce ; la colonne des électrons porte deux électrons par atome transporté.

CORRIGÉ

État	Ni (plaque)	Ni^{2+}	Ni (pièce)	$n(\text{e}^{-})$
initial	excès	n_0	0	0
en cours	excès	n_0	x	$2x$

$$\begin{aligned} n(\text{Ni}) &= \frac{m}{M(\text{Ni})} \\ &= \frac{1{,}068}{58{,}7} \\ &= 1{,}82 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le tableau donne $x = n(\text{Ni})$ et $n(\text{e}^{-}) = 2x$, soit $n(\text{e}^{-}) = 3{,}64 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

Il faut transporter $1{,}82 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ de nickel, ce qui demande $3{,}64 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'électrons.

8. 1,25 pts

En déduire la durée Δt du dépôt, en secondes puis en minutes.

INDICE

La charge reçue pendant la durée cherchée doit être celle des électrons nécessaires au dépôt.

CORRIGÉ

De $I \cdot \Delta t = n(\mathrm{e}^-) \cdot \mathcal{F} = \dfrac{2\,m\,\mathcal{F}}{M(\mathrm{Ni})}$:

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{2\,m\,\mathcal{F}}{M(\mathrm{Ni}) \cdot I} \\ &= \frac{2 \times 1{,}068 \times 9{,}65 \times 10^{4}}{58{,}7 \times 3{,}00} \\ &= 1{,}17 \times 10^{3}\ \mathrm{s} \end{aligned}$$

Le dépôt dure $1{,}17 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$, soit environ $19{,}5\ \mathrm{min}$.

9. 0,75 pts

En réalité, de fines bulles de dihydrogène apparaissent sur la pièce : une partie des électrons sert à réduire l'eau à la cathode, et le rendement du dépôt vaut $r = 0{,}920$. Quelle durée faut-il prévoir pour obtenir la même épaisseur ?

INDICE

Avec un rendement inférieur à un, il faut plus de charge pour la même masse : la durée réelle se compare à la durée calculée sans perte.

CORRIGÉ

Seule la fraction r des électrons dépose du nickel : il faut une charge, donc une durée, plus grande dans le rapport $\dfrac{1}{r}$. Avec la durée non arrondie $1\,170{,}5\ \mathrm{s}$:

$$\begin{aligned} \Delta t' &= \frac{\Delta t}{r} \\ &= \frac{1\,170{,}5}{0{,}920} \\ &= 1{,}27 \times 10^{3}\ \mathrm{s} \end{aligned}$$

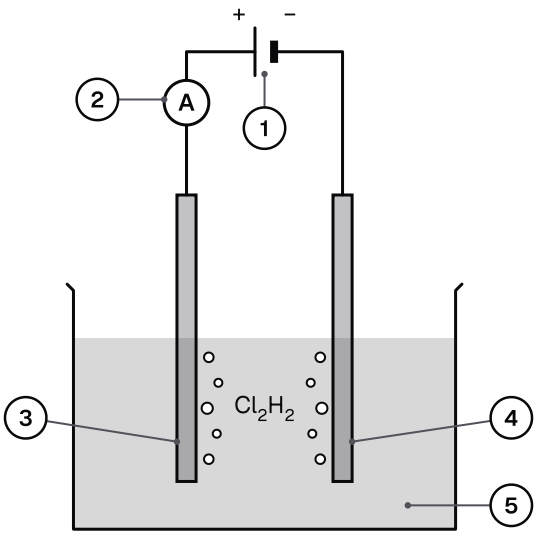
L'atelier doit prévoir une électrolyse de $1{,}27 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$, soit environ $21\ \mathrm{min}$.

Exercice 2

6,75 pts

Saumure : dichlore, dihydrogène et soude

L'électrolyse de la saumure, solution concentrée de chlorure de sodium, fournit à la fois du dichlore, du dihydrogène et de la soude. On la reproduit au laboratoire avec le montage du document. On observe un gaz jaune-vert à l'odeur suffocante sur l'électrode de graphite, et un gaz incolore, qui détone à l'approche d'une flamme, sur l'électrode d'acier ; autour de cette dernière, quelques gouttes de phénolphtaléine prennent une teinte rose. Les deux parties sont indépendantes.



Électrolyse de la saumure entre une électrode de graphite et une électrode d'acier

1 : générateur de tension continue

2 : ampèremètre

3 : électrode de graphite

4 : électrode d'acier

5 : saumure $(Na^+ + Cl^-)$

1.

0,5 pts

Partie A : Électrodes, équations et sécurité

Identifier l'anode et la cathode à l'aide du schéma.

INDICE

L'électrode reliée à la borne positive du générateur est le siège d'une oxydation.

CORRIGÉ

L'électrode de graphite, à gauche, est reliée à la borne positive : c'est l'anode. L'électrode d'acier, à droite, reliée à la borne négative, est la cathode.

Le dichlore, produit d'une oxydation, se dégage bien à l'anode de graphite.

2. 0,75 pts

Traduire par une demi-équation chacune des deux transformations observées.

INDICE

Le gaz jaune-vert provient des ions chlorure ; à la cathode, c'est le solvant qui est réduit.

CORRIGÉ

À l'anode, oxydation des ions chlorure :

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

À la cathode, réduction de l'eau :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

Les ions sodium ne réagissent pas : ils restent en solution avec les ions hydroxyde formés.

3. 0,5 pts

Écrire l'équation bilan de l'électrolyse de la saumure ; préciser z.

INDICE

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

CORRIGÉ

L'addition des deux demi-équations, qui échangent deux électrons, donne :

$$2\,\mathrm{Cl^-_{(aq)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow \mathrm{Cl_{2(g)}} + \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

Le bilan échange $z = 2$ électrons et forme, avec les ions sodium, une solution de soude.

4. 0,5 pts

Expliquer les deux observations faites près de l'électrode d'acier.

INDICE

Associer chaque observation au produit qu'elle révèle : un gaz et un ion.

CORRIGÉ

La détonation à l'approche d'une flamme caractérise le dihydrogène formé par la réduction de l'eau.

La teinte rose de la phénolphtaléine révèle un milieu basique : des ions hydroxyde se forment à la cathode, comme l'indique sa demi-équation.

5. 0,75 pts

Proposer trois précautions de sécurité pour cette électrolyse.

INDICE

Penser à la toxicité d'un des gaz, à l'inflammabilité de l'autre et au caractère corrosif de la solution obtenue.

CORRIGÉ

- travailler sous une hotte aspirante : le dichlore est toxique ;
- éloigner toute flamme et ne produire que de petits volumes : le dihydrogène forme avec l'air un mélange explosif ;
- porter gants et lunettes : la soude formée est corrosive.

Ces précautions répondent aux trois dangers de l'électrolyse de la saumure.

6. 1,25 pts

Partie B : Bilan d'une électrolyse de laboratoire

On électrolyse $V = 250\,\text{mL}$ de saumure sous une intensité constante $I = 1{,}20\,\text{A}$ pendant $\Delta t = 22{,}0\,\text{min}$. Le bilan de l'électrolyse, qui échange $z = 2$ électrons, est :

$$2\,\text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2\,\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \longrightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2\,\text{HO}^-_{(\text{aq})}$$

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^4\,\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V_m = 24{,}0\,\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $20\,^\circ\text{C}$; le volume de solution reste constant et elle ne contient pas d'ions hydroxyde au départ.

Calculer la charge électrique Q fournie par le générateur, puis, à l'aide d'un tableau d'avancement, l'avancement x final de l'électrolyse.

INDICE

La durée s'exprime en secondes dans la relation entre charge, intensité et durée ; la colonne des électrons du tableau relie ensuite cette charge à l'avancement.

CORRIGÉ

Charge. La durée vaut $\Delta t = 22{,}0 \times 60 = 1{,}32 \times 10^3\,\text{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 1{,}20 \times 1{,}32 \times 10^3 \\ &= 1{,}58 \times 10^3\,\text{C} \end{aligned}$$

Avancement. Quantités en moles :

État	Cl^-	H_2O	Cl_2	H_2	HO^-	$n(\text{e}^-)$
initial	n_0	excès	0	0	0	0
en cours	$n_0 - 2x$	excès	x	x	$2x$	$2x$

De $Q = 2\,x\,\mathcal{F}$, avec la charge non arrondie $1\,584\,\text{C}$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}584 \times 10^3}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} \\ &= 8{,}21 \times 10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

La cuve reçoit $1{,}58 \times 10^3\,\text{C}$, et l'avancement final vaut $8{,}21 \times 10^{-3}\,\text{mol}$.

7. 0,5 pts

Calculer le volume de dichlore attendu.

INDICE

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

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{Cl_2}) = x = \dfrac{Q}{2\,\mathcal{F}}$:

$$\begin{aligned} V &= \frac{Q \cdot V_m}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}584 \times 10^{3} \times 24{,}0}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}197\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

On attend $0{,}197\,\mathrm{L}$ de dichlore, valeur non arrondie $0{,}1970\,\mathrm{L}$.

8. 1 pts

En négligeant la réaction du dichlore dissous avec les ions hydroxyde, calculer la concentration en ions hydroxyde de la solution à la fin de l'électrolyse.

INDICE

Le coefficient des ions hydroxyde dans le bilan donne leur quantité ; la concentration rapporte cette quantité au volume de solution.

CORRIGÉ

Le tableau donne $n(\mathrm{HO^-}) = 2x = \dfrac{Q}{\mathcal{F}}$, et $V = 0{,}250\,\mathrm{L}$:

$$\begin{aligned} [\mathrm{HO^-}] &= \frac{Q}{\mathcal{F} \cdot V} \\ &= \frac{1{,}584 \times 10^{3}}{9{,}65 \times 10^{4} \times 0{,}250} \\ &= 6{,}57 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

La solution contient en fin d'électrolyse des ions hydroxyde à $6{,}57 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ au plus.

9. 1 pts

On ne recueille que $0{,}180\,\mathrm{L}$ de dichlore. Calculer le rendement de la production de dichlore et proposer une explication de l'écart.

INDICE

Le rendement compare la quantité obtenue à la quantité calculée ; penser au devenir, dans la solution, du gaz formé à l'anode.

CORRIGÉ

Pour un gaz pris dans les mêmes conditions, les quantités sont dans le rapport des volumes :

$$\begin{aligned} r &= \frac{V_{\mathrm{obt}}}{V_{\mathrm{th}}} \\ &= \frac{0{,}180}{0{,}1970} \\ &= 0{,}914 \end{aligned}$$

Une partie du dichlore se dissout dans la solution et réagit avec les ions hydroxyde formés : elle n'atteint pas le dispositif de recueil.

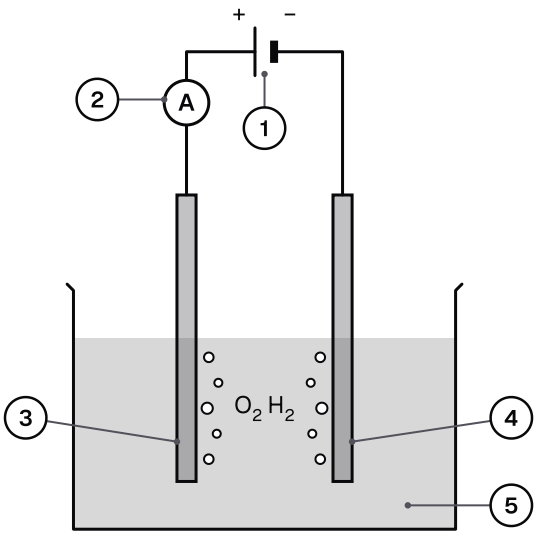
Le rendement de la production de dichlore vaut $0{,}914$, soit $91{,}4\,\%$.

Exercice 3

5,75 pts

Produire du dihydrogène par électrolyse de l'eau

Le dihydrogène produit par électrolyse de l'eau, avec une électricité d'origine solaire ou éolienne, peut servir de combustible sans rejet de dioxyde de carbone. Un lycée étudie un électrolyseur de démonstration : deux électrodes de platine plongent dans une solution de sulfate de potassium, qui rend l'eau conductrice, et un gaz se dégage à chaque électrode (document 1). Les ions potassium et sulfate ne réagissent pas. Les deux parties sont indépendantes.



Document 1 : électrolyse de l'eau entre deux électrodes de platine

1 : générateur de tension continue

2 : ampèremètre

3 : électrode de platine

4 : électrode de platine

5 : solution de sulfate de potassium $(\mathrm{K^+ + SO_4^{2-}})$

1.

0,5 pts

Partie A : Montage et équations de l'électrolyse de l'eau

Identifier, à l'aide du document 1, l'anode et la cathode, et nommer le gaz qui se dégage à chacune.

INDICE

La borne du générateur à laquelle chaque électrode est reliée indique s'il s'y produit une oxydation ou une réduction.

CORRIGÉ

L'électrode de gauche est reliée à la borne positive : c'est l'anode, où l'eau est oxydée en dioxygène. L'électrode de droite, reliée à la borne négative, est la cathode, où l'eau est réduite en dihydrogène.

Le dioxygène se dégage donc à l'anode de gauche et le dihydrogène à la cathode de droite.

2. 0,75 pts

Écrire, pour la cathode puis pour l'anode, la demi-équation de la réaction du solvant.

INDICE

Dans les deux cas, c'est le solvant qui réagit : réduit à une électrode, oxydé à l'autre.

CORRIGÉ

À la cathode, réduction de l'eau :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

À l'anode, oxydation de l'eau :

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

L'eau est à la fois l'espèce réduite et l'espèce oxydée de cette électrolyse.

3. 0,5 pts

Montrer que le bilan se réduit à la décomposition de l'eau, et donner z.

INDICE

Égaliser le nombre d'électrons des deux demi-équations, puis examiner les ions formés à chacune des deux électrodes.

CORRIGÉ

On double la demi-équation de la cathode et on additionne. Les quatre ions hydroxyde et les quatre ions oxonium formés redonnent huit molécules d'eau, qui se simplifient :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}}$$

Le bilan décompose l'eau en dihydrogène et dioxygène, avec $z = 4$ électrons échangés.

4. 0,5 pts

Décrire un test permettant d'identifier chacun des deux gaz recueillis.

INDICE

L'un des gaz est combustible, l'autre entretient les combustions.

CORRIGÉ

Le dihydrogène produit une légère détonation quand on approche une flamme de l'éprouvette qui le contient.

Le dioxygène rallume une bûchette qui ne présente plus qu'un point incandescent.

Ces deux tests identifient le dihydrogène à la cathode et le dioxygène à l'anode.

5. 1 pts

Partie B : Exploitation d'une série de mesures

Le bilan de l'électrolyse, qui échange $z = 4$ électrons, est :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}}$$

Le générateur impose une intensité constante I pendant la durée Δt ; on note x l'avancement de la réaction et $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ le faraday.

Montrer que $I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot \mathcal{F}$ en suivant ces étapes : a) exprimer la charge Q qui traverse la cuve ; b) exprimer la quantité d'électrons $n(\mathrm{e^-})$ qui porte cette charge ; c) relier $n(\mathrm{e^-})$ à x par un tableau d'avancement.

INDICE

Un faraday est la charge d'une mole d'électrons ; dans le tableau, la colonne des électrons suit le nombre d'électrons du bilan.

CORRIGÉ

a) Charge. Un courant d'intensité constante I transporte en Δt la charge $Q = I \cdot \Delta t$.

b) Électrons. Une mole d'électrons porte la charge $\mathcal{F}$: la charge Q correspond à $n(\mathrm{e^-}) = \dfrac{Q}{\mathcal{F}}$.

c) Avancement. Quantités en moles :

État	$\mathrm{H_2O}$	$\mathrm{H_2}$	$\mathrm{O_2}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	excès	0	0	0
en cours	excès	$2x$	x	$4x$

Le tableau donne $n(\mathrm{e^-}) = 4x = z \cdot x$. En égalant les deux expressions de $n(\mathrm{e^-})$, on obtient $\dfrac{I \cdot \Delta t}{\mathcal{F}} = z \cdot x$.

La relation $I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot \mathcal{F}$ est ainsi établie pour cette électrolyse.

6. `0,75 pts`

En déduire que le volume de dihydrogène formé pendant Δt s'écrit $V(\mathrm{H_2}) = \dfrac{I \cdot \Delta t \cdot V_m}{2\,\mathcal{F}}$, où V_m est le volume molaire.

INDICE

Le tableau d'avancement donne la quantité de dihydrogène en fonction de l'avancement.

CORRIGÉ

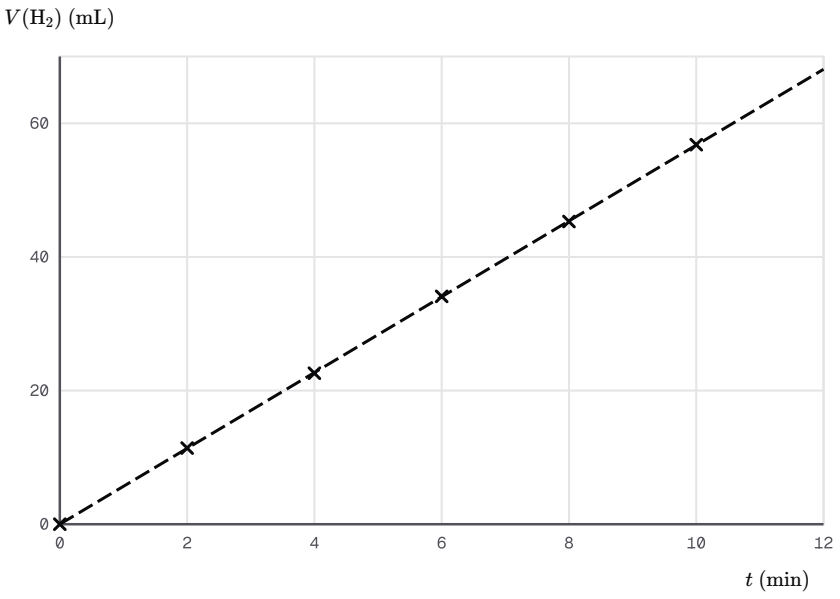
Le tableau donne $n(\mathrm{H_2}) = 2x$, et la relation précédente $x = \dfrac{I \cdot \Delta t}{4\,\mathcal{F}}$.

$$\begin{aligned} n(\mathrm{H_2}) &= \frac{2\,I \cdot \Delta t}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{I \cdot \Delta t}{2\,\mathcal{F}} \end{aligned}$$

En multipliant par V_m, on obtient bien $V(\mathrm{H_2}) = \dfrac{I \cdot \Delta t \cdot V_m}{2\,\mathcal{F}}$, proportionnel à la durée.

7. `0,75 pts`

Le document 2 représente le volume de dihydrogène recueilli en fonction du temps, mesuré dans des conditions où $V_m = 24{,}0\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$. Justifier l'allure de la courbe, puis déterminer le coefficient directeur a de la droite de modélisation, en $\mathrm{mL\cdot min^{-1}}$, avec la précision que permet la graduation.



Document 2 : volume de dihydrogène recueilli en fonction du temps, et droite de modélisation

INDICE

La relation de la question précédente prévoit la forme de la courbe ; le coefficient se lit avec un point de la droite éloigné de l'origine.

CORRIGÉ

Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : le volume est proportionnel à la durée, comme le prévoit la relation établie pour une intensité constante.

La graduation permet de lire que la droite passe par le point d'abscisse $10{,}0\,\mathrm{min}$ et d'ordonnée $57\,\mathrm{mL}$ environ :

$$\begin{aligned} a &\approx \frac{57}{10{,}0} \\ &\approx 5{,}7\,\mathrm{mL\cdot min^{-1}} \end{aligned}$$

Le dihydrogène est recueilli à raison d'environ $5{,}7\,\mathrm{mL}$ par minute, valeur lue avec deux chiffres significatifs.

8. 1 pts

L'ampèremètre indique $I = 0{,}820\ \mathrm{A}$. Calculer l'intensité I' qui produirait, si tous les électrons formaient du dihydrogène, le même débit de dihydrogène que celui mesuré, puis le rendement $r = \dfrac{I'}{I}$ de la production de dihydrogène.

INDICE

La relation entre volume et durée lie le coefficient directeur à l'intensité ; attention aux unités du volume et du temps.

CORRIGÉ

D'après la relation établie, $a = \dfrac{I' \cdot V_m}{2\,\mathcal{F}}$ si a est exprimé en $\mathrm{L \cdot s^{-1}}$; avec $a = 5{,}7 \times 10^{-3}\,\mathrm{L}$ par minute, soit par $60\,\mathrm{s}$:

$$\begin{aligned} I' &= \frac{2\,\mathcal{F}\,a}{60\,V_m} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}}{60 \times 24{,}0} \\ &\quad \times 5{,}7 \times 10^{-3} \\ &= 0{,}76\ \mathrm{A} \end{aligned}$$

Avec la valeur non arrondie $I' = 0{,}764\ \mathrm{A}$:

$$\begin{aligned} r &= \frac{I'}{I} \\ &= \frac{0{,}764}{0{,}820} \\ &= 0{,}93 \end{aligned}$$

Le rendement de la production de dihydrogène vaut environ $0{,}93$, avec deux chiffres significatifs comme la lecture : près de $7\,\%$ des électrons ne produisent pas de gaz recueilli.

Exercice 4 6,75 pts

Accumulateur zinc-diiode : charge forcée, décharge spontanée

Les accumulateurs zinc-diiode sont étudiés pour stocker l'énergie de panneaux solaires. Pendant la décharge, ils fonctionnent comme une pile ; pendant la charge, un chargeur leur impose une électrolyse. L'électrolyte est une solution d'iodure de zinc. L'équation de la réaction associée à la décharge est :

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

de constante d'équilibre $K = 8 \times 10^{43}$ à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie A : Charge forcée et décharge spontanée

Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r associé à l'équation de la décharge.

INDICE

Le zinc solide n'apparaît pas dans le quotient ; chaque concentration porte en exposant son coefficient stœchiométrique.

CORRIGÉ

Le zinc est un solide : seules les espèces dissoutes figurent dans le quotient.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Zn^{2+}}]\,[\mathrm{I^{-}}]^2}{[\mathrm{I_2}]}$$

Le quotient de réaction porte les ions formés par la décharge au numérateur et le diiode au dénominateur.

2. 0,5 pts

À un instant d'une charge, on mesure les concentrations suivantes :

Espèce	$\mathrm{Zn^{2+}}$	$\mathrm{I^-}$	$\mathrm{I_2}$
concentration ($\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$)	$0{,}50$	$1{,}0$	$0{,}25$

Calculer Q_r à cet instant et le comparer à K. Dans quel sens évoluerait le système laissé à lui-même ?

INDICE

Le critère d'évolution spontanée compare le quotient de réaction à la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

On remplace chaque concentration par sa valeur mesurée :

$$Q_r = \frac{0{,}50 \times 1{,}0^2}{0{,}25} = 2{,}0$$

On a $Q_r < K = 8 \times 10^{43}$: laissé à lui-même, le système évoluerait dans le sens direct de l'équation, celui de la décharge.

3. 0,75 pts

Pendant la charge, le chargeur consomme des ions zinc(II) et iodure et forme du zinc et du diiode. Montrer que la charge est une transformation forcée.

INDICE

Regarder comment évoluent le numérateur et le dénominateur du quotient, puis l'écart entre le quotient et la constante d'équilibre.

CORRIGÉ

Les ions $\mathrm{Zn^{2+}}$ et $\mathrm{I^-}$ disparaissent : le numérateur de Q_r diminue. Le diiode se forme : le dénominateur augmente. Q_r diminue donc pendant la charge.

Comme $Q_r < K$ et que Q_r diminue, le quotient s'éloigne de la constante d'équilibre : le système évolue dans le sens inverse de son sens spontané.

La charge de l'accumulateur est donc une transformation forcée, imposée par le chargeur.

4. 0,75 pts

Pendant la charge, du zinc se dépose sur l'électrode reliée à la borne négative du chargeur. Nommer cette électrode et écrire les demi-équations des transformations qui ont lieu aux deux électrodes pendant la charge.

INDICE

Un dépôt métallique résulte d'une réduction ; à l'autre électrode, les ions iodure perdent des électrons.

CORRIGÉ

L'électrode où le zinc se dépose est le siège d'une réduction : c'est la cathode.

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

À l'autre électrode, reliée à la borne positive, l'anode, les ions iodure sont oxydés :

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

Pendant la charge, l'électrode de zinc est la cathode et l'autre électrode l'anode.

5. 0,5 pts

Dans une cuve transparente, quelle observation permettrait de vérifier que du diiode se forme près de l'anode pendant la charge ?

INDICE

Le diiode dissous en présence d'ions iodure donne à la solution une teinte caractéristique.

CORRIGÉ

La solution, incolore au départ, prend une teinte jaune puis brune autour de l'anode, couleur du diiode dissous en présence d'ions iodure.

Quelques gouttes d'empois d'amidon, qui bleuissent au contact du diiode, confirment sa formation près de l'anode.

6. 0,5 pts

Partie B : Masse de zinc stockée pendant une charge

Une charge se fait sous une intensité constante $I = 2{,}00\ \text{A}$ pendant $\Delta t = 90{,}0\ \text{min}$. Le bilan de la charge, qui échange $z = 2$ électrons, est :

$$\begin{aligned} &\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\,\text{I}^-_{(\text{aq})} \\ &\longrightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} + \text{I}_{2(\text{aq})} \end{aligned}$$

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^4\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Zn}) = 65{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Calculer la quantité d'électricité Q reçue par l'accumulateur.

INDICE

Convertir la durée dans l'unité du système international avant le calcul.

CORRIGÉ

La durée vaut $\Delta t = 90{,}0 \times 60 = 5{,}40 \times 10^3\ \text{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 2{,}00 \times 5{,}40 \times 10^3 \\ &= 1{,}08 \times 10^4\ \text{C} \end{aligned}$$

L'accumulateur reçoit $1{,}08 \times 10^4\ \text{C}$ pendant la charge.

7. 0,75 pts

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

INDICE

La colonne des électrons relie la charge reçue à l'avancement.

CORRIGÉ

État	Zn^{2+}	I^-	Zn	I_2	$n(\text{e}^-)$
initial	n_1	n_2	n_3	n_4	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	$n_3 + x$	$n_4 + x$	$2x$

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}08 \times 10^4}{2 \times 9{,}65 \times 10^4} \\ &= 5{,}60 \times 10^{-2}\ \text{mol} \end{aligned}$$

L'avancement de la charge vaut $5{,}60 \times 10^{-2}\ \text{mol}$.

8. 0,5 pts

En déduire la masse de zinc déposée pendant la charge.

INDICE

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

CORRIGÉ

Le zinc formé a pour quantité $x = \dfrac{Q}{2\,\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire :

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Zn})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}08 \times 10^{4} \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 3{,}66\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

La charge stocke $3{,}66\ \mathrm{g}$ de zinc sur la cathode.

9. 0,75 pts

Quelle durée de charge faudrait-il, avec la même intensité, pour déposer $5{,}00\ \mathrm{g}$ de zinc ?

INDICE

La masse voulue donne la quantité de zinc, donc l'avancement, puis la charge nécessaire.

CORRIGÉ

De $x = \dfrac{m}{M}$ et $I \cdot \Delta t = 2\,x\,\mathcal{F}$:

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{2\,\mathcal{F}\,m}{M(\mathrm{Zn}) \cdot I} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4} \times 5{,}00}{65{,}4 \times 2{,}00} \\ &= 7{,}38 \times 10^{3}\ \mathrm{s} \end{aligned}$$

Il faudrait charger pendant $7{,}38 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$, soit environ deux heures.

10. 1,25 pts

Question de synthèse. En quelques phrases, comparer la charge et la décharge de cet accumulateur : sens d'évolution du système au regard du critère d'évolution spontanée, rôle du chargeur, et nom de l'électrode de zinc dans chaque cas.

INDICE

Une électrode s'appelle anode ou cathode selon la réaction qui s'y produit, et cette réaction change quand le sens de la transformation s'inverse.

CORRIGÉ

Décharge. Le système vérifie $Q_r < K$ et évolue spontanément dans le sens direct : le zinc est oxydé et le diiode réduit. L'électrode de zinc, siège de l'oxydation, est l'anode, pôle négatif de la pile.

Charge. Le chargeur impose le sens inverse : Q_r diminue et s'éloigne de K, la transformation est forcée. Les ions zinc(II) sont réduits sur l'électrode de zinc, qui devient la cathode, reliée à la borne négative du chargeur.

La même électrode de zinc reste du côté négatif dans les deux cas, mais elle est l'anode pendant la décharge spontanée et la cathode pendant la charge forcée.

Exercice 5 6,25 pts

Électro-extraction du cobalt en usine

Dans une usine d'hydrométallurgie, le cobalt métallique, employé dans les alliages et les batteries, est récupéré par électrolyse d'une solution acidifiée de sulfate de cobalt(II). Dans chaque cuve, des plaques d'acier inoxydable, sur lesquelles le cobalt se dépose, alternent avec des plaques de plomb, qui ne réagissent pas et sur lesquelles se dégage du dioxygène. Le document schématise une cuve avec une seule paire de plaques. Les deux parties sont indépendantes.

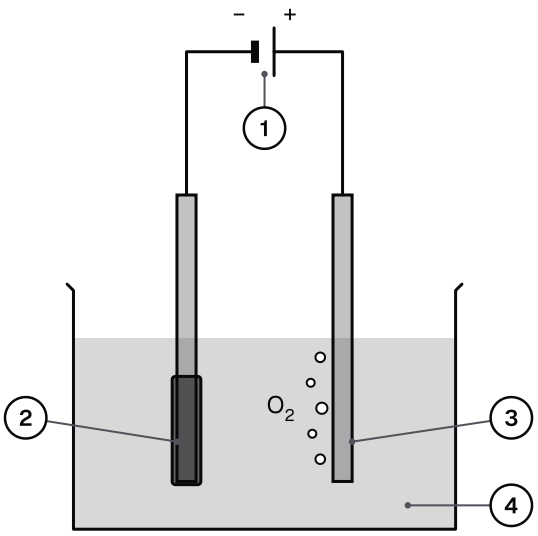


Schéma d'une cuve d'électrolyse d'une solution acidifiée de sulfate de cobalt(II)

1 : générateur de tension continue

2 : plaque d'acier inoxydable

3 : plaque de plomb

4 : solution acidifiée de sulfate de cobalt(II) $(Co^{2+} + SO_4^{2-})$

1. 0,5 pts

Partie A : Équations de l'électrolyse du sulfate de cobalt(II)

Justifier, à l'aide du schéma, que la plaque d'acier inoxydable est la cathode et la plaque de plomb l'anode.

INDICE

La borne du générateur à laquelle chaque plaque est reliée, et le produit qui s'y forme, indiquent la réaction qui s'y produit.

CORRIGÉ

La plaque de plomb, à droite, est reliée à la borne positive : c'est l'anode, où l'eau est oxydée en dioxygène. La plaque d'acier inoxydable, à gauche, reliée à la borne négative, est la cathode.

Le dépôt de cobalt, produit d'une réduction, se forme bien sur la cathode d'acier inoxydable.

2. 0,75 pts

Écrire la demi-équation de la réduction sur l'acier inoxydable, puis celle de l'oxydation sur le plomb.

INDICE

Le cobalt provient de la réduction de ses ions ; le dioxygène, d'une oxydation du solvant.

CORRIGÉ

À la cathode, réduction des ions cobalt(II) :

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

À l'anode, oxydation de l'eau :

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

Le plomb de l'anode ne réagit pas : il sert seulement de conducteur.

3. 0,5 pts

Établir l'équation bilan de l'électrolyse du sulfate de cobalt(II) et le nombre z d'électrons échangés.

INDICE

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

CORRIGÉ

Deux réductions d'ions cobalt(II) compensent une oxydation de l'eau à quatre électrons ; la somme donne :

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

Le bilan échange $z = 4$ électrons.

4. 0,5 pts

Comment évolue le pH de la solution au cours de l'électrolyse ? Proposer une mesure qui permettrait de le vérifier.

INDICE

Regarder quelle espèce acide figure parmi les produits du bilan.

CORRIGÉ

Le bilan forme des ions oxonium : la solution devient de plus en plus acide et son pH diminue.

On peut le vérifier en mesurant le pH de prélèvements de la solution, à intervalles réguliers, avec un pH-mètre étalonné.

5. 0,5 pts

Les bulles de dioxygène entraînent de fines gouttelettes de solution acide au-dessus des cuves. Quelles précautions prendre dans la salle des cuves ?

INDICE

Penser à l'air respiré par les opérateurs et à la protection de leurs yeux et de leur peau.

CORRIGÉ

La salle doit être ventilée, avec une aspiration au-dessus des cuves, pour évacuer le brouillard acide.

Les opérateurs portent lunettes, gants et vêtements de protection contre les projections d'acide.

6. 0,5 pts

Partie B : Production d'une cuve pendant un poste

Une cuve est traversée par un courant d'intensité constante $I = 2{,}20 \times 10^{4}\ \mathrm{A}$ pendant un poste de travail de $\Delta t = 8{,}00\ \mathrm{h}$, sous une tension $U = 4{,}20\ \mathrm{V}$. Le bilan de l'électrolyse, qui échange $z = 4$ électrons, est :

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

Données : $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{Co}) = 58{,}9\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$.

Quelle quantité d'électricité Q la cuve reçoit-elle pendant le poste ?

INDICE

Convertir la durée en secondes avant tout calcul.

CORRIGÉ

La durée vaut $\Delta t = 8{,}00 \times 3\,600 = 2{,}88 \times 10^{4}\ \mathrm{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 2{,}20 \times 10^{4} \times 2{,}88 \times 10^{4} \\ &= 6{,}34 \times 10^{8}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

La cuve reçoit $6{,}34 \times 10^{8}\ \mathrm{C}$ pendant le poste, valeur non arrondie $6{,}336 \times 10^{8}\ \mathrm{C}$.

7. 0,75 pts

Établir le tableau d'avancement de l'électrolyse et en tirer l'avancement x à la fin du poste.

INDICE

La colonne des électrons relie la charge reçue à l'avancement.

CORRIGÉ

État	$\mathrm{Co^{2+}}$	$\mathrm{H_2O}$	Co	$\mathrm{O_2}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_0	excès	0	0	n_1	0
en cours	$n_0 - 2x$	excès	$2x$	x	$n_1 + 4x$	$4x$

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{6{,}336 \times 10^{8}}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}64 \times 10^{3}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'avancement atteint $1{,}64 \times 10^{3}\ \mathrm{mol}$ à la fin du poste.

8. 0,5 pts

En déduire la masse de cobalt que la cuve devrait produire pendant le poste, en kilogrammes.

INDICE

Le coefficient du cobalt dans le bilan relie sa quantité à l'avancement.

CORRIGÉ

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

$$\begin{aligned} m_{\mathrm{th}} &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Co})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{6{,}336 \times 10^{8} \times 58{,}9}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}93 \times 10^{5}\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

La cuve devrait produire $1{,}93 \times 10^{2}\ \mathrm{kg}$ de cobalt pendant le poste, valeur non arrondie $193{,}4\ \mathrm{kg}$.

9. 0,75 pts

On recueille en réalité $1{,}75 \times 10^{2}\,\mathrm{kg}$ de cobalt. Calculer le rendement de l'électrolyse et indiquer une cause de l'écart.

INDICE

Le rendement compare la masse obtenue à la masse calculée ; la cause se cherche parmi les réactions possibles à la cathode.

CORRIGÉ

Le rendement compare la masse obtenue à la masse calculée :

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{obt}}}{m_{\mathrm{th}}} \\ &= \frac{1{,}75 \times 10^{2}}{1{,}934 \times 10^{2}} \\ &= 0{,}905 \end{aligned}$$

Une partie des électrons réduit les ions oxonium en dihydrogène à la cathode, au lieu de déposer du cobalt.

Le rendement de l'électrolyse vaut $0{,}905$, soit environ $90\,\%$.

10. 1 pts

Calculer l'énergie électrique consommée par la cuve pendant le poste, puis l'énergie consommée par kilogramme de cobalt recueilli.

INDICE

Penser à la tension aux bornes de la cuve, au courant qui la traverse et au temps de fonctionnement ; rapporter ensuite à la masse obtenue.

CORRIGÉ

L'énergie électrique reçue par la cuve pendant le poste vaut :

$$\begin{aligned} W &= U \cdot I \cdot \Delta t \\ &= 4{,}20 \times 2{,}20 \times 10^{4} \\ &\quad \times 2{,}88 \times 10^{4} \\ &= 2{,}66 \times 10^{9}\,\mathrm{J} \end{aligned}$$

Avec la valeur non arrondie $W = 2{,}6611 \times 10^{9}\,\mathrm{J}$:

$$\begin{aligned} w &= \frac{W}{m_{\mathrm{obt}}} \\ &= \frac{2{,}6611 \times 10^{9}}{1{,}75 \times 10^{2}} \\ &= 1{,}52 \times 10^{7}\,\mathrm{J \cdot kg^{-1}} \end{aligned}$$

La cuve consomme $2{,}66 \times 10^{9}\,\mathrm{J}$ pendant le poste, soit $1{,}52 \times 10^{7}\,\mathrm{J}$ par kilogramme de cobalt recueilli.