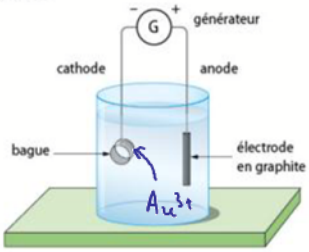
EXERCICES COURS n°11

« Electrolyse … contre-nature ! »

15

Pour fabriquer les bijoux plaqués or, on dépose par électrolyse une fine couche d'or, de l'ordre de 10 µm, sur un bijou en bronze. Par exemple, on plonge une bague dans un bain de cyanure d'or (Au^{3+} (aq), 3 CN^- (aq)) où la bague sert de cathode et une électrode de graphite sera utilisée comme anode.



Données :

- *Couple oxydant-réducteur : Au^{3+} (aq) / Au (s).*
- *Masse molaire atomique M_{Au} = 197 g · mol^{-1}.*

1. Quel est l'intérêt d'utiliser la bague comme cathode ?
2. Écrire l'équation de la réaction se produisant à cette électrode. De quel type de transformation s'agit-il ?
3. On souhaite déposer une masse m = 59 µg d'or sur la bague.
   a. Calculer la quantité de matière d'or à déposer sur la bague.
   b. Calculer la quantité de matière d'électrons nécessaire pour réaliser ce dépôt.
   c. Déterminer la durée Δt de l'électrolyse sachant qu'elle est réalisée avec un courant d'intensité constante I = 20 mA.

1) A la cathode il y a réduction

$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- = Au_{(s)}$

Dépot d'or sur la bague.

2) $Au^{3+} + 3e^- = Au$

a) Calcul de la quantité

$n^f_{Au} = \frac{m_{Au}}{M_{Au}} = \frac{59.10^{-6}}{197} = 3,0.10^{-7}$ mol.

b) $Au^{3+} + 3e^- = Au$

Relation entre $n(e^-)$ et n^f_{Au}

$\frac{n(e^-)}{3} = \frac{n^f_{Au}}{1}$

D'après la demi équation

- 3 moles d'e^- sont consommées pour 1 mol d'Au formée.

$\frac{n(e^-)}{3} = \frac{n^f_{Au}}{1} = \frac{n_{Au^{3+}}}{1}$

$\Rightarrow n(e^-) = 3 n^f_{Au} = 3 \times 3,0.10^{-7} = 9,0.10^{-7}$ mol.

$\Rightarrow$ m̄ chose que les dosage.

$n^f_{e^-} = n^i_{e^-} - 3x_{max}$

$n^f_{Au} = x_{max} = 1 \times x_{max}$

Réaction totale

$n^f_{e^-} = 0$

$\Rightarrow x_{max} = \frac{n^i_{e^-}}{3} = \frac{n(e^-)}{3}$

et $x_{max} = \frac{n^f_{Au}}{1}$

c) Calcul de Δt :

On a $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = n(e) \times \underbrace{N_A \times e}_{F} = n(e) \times F$

charge

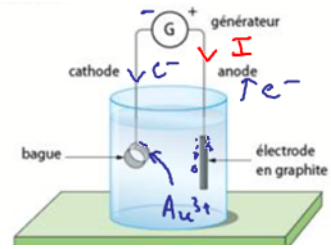
charge d'1 mol d'e^-

donc $Q = I \Delta t$

$\Rightarrow I \times \Delta t = n(e) \times N_A \times e$

$\Rightarrow \Delta t = \frac{n(e) \times N_A \times e}{I} = \frac{9,0.10^{-7} \times 6,02.10^{23} \times 1,6.10^{-19}}{20.10^{-3}}$

$= 4,3$ s



Cathode (red) : $Au^{3+} + 3e^- = Au$

Anode : Oxydation = (Oxy) + e^- (genere des e^-)

Red = H_2

Oxy = H_2O + e^-

O_2 / H_2O

H_2O / H_2

2 couples possibles

$2H_2O = O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+$ (*)

$2HO^- + H_{2(g)} \rightarrow 2H_2O + 2e^-$

pas présent

Si H → H^+
O → H_2O, HO^-

19 Électrolyse du titane → Δ

On réalise l'électrolyse pendant 1,0 h sous un courant d'intensité constante $I = 200$ mA d'une solution contenant des ions titane $Ti^{\alpha+}$ (aq). Il se forme 179 mg de titane sur une des deux électrodes.

$Ti^{\alpha+}$

Données :
- Couple oxydant-réducteur : $Ti^{\alpha+}$ (aq) / Ti (s).
- $M_{Ti} = 47{,}9\ g \cdot mol^{-1}$; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C.

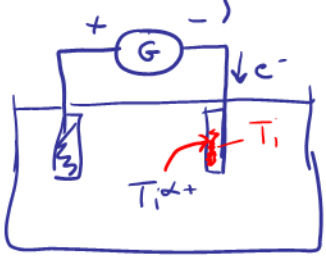
1. À quelle électrode le titane s'est-il formé ? Justifier la réponse.
2. Quelle est la quantité de matière d'électrons échangés ?
3. Calculer la quantité de matière de titane formé.
4. Écrire la demi-équation modélisant la transformation des ions titane. En déduire la charge des ions titane.

Nemo
Oxydation = Anode
Cathode = Reduction

1) Il se forme du Ti avec le couple $Ti^{\alpha+}$ / Ti
Oxyd Red

$Ti^{\alpha+} + \alpha e^- = Ti$ (red) ⇒ cathode

↳ Les e^- sont consommés donc arrivent sur l'electrode
↳ L'electrode est reliée à la borne ⊖



2) $Ti^{\alpha+} + \alpha e^- = Ti$

D'après cette demi équation,

$$\frac{n^f_{Ti}}{1} = \frac{n(e^-)}{\alpha} \Rightarrow n(e^-) = \alpha \times n^f_{Ti}$$

On sait que $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = n(e) \times N_A \times e$

$$\Rightarrow Q = n(e) \times N_A \times e = I \times \Delta t$$

$$n(e) = \frac{I \times \Delta t}{N_A \times e} = \frac{200.10^{-3} \times 1 \times 60 \times 60}{6{,}02.10^{23} \times 1{,}6.10^{-19}} = 7{,}5.10^{-3}\ mol.$$

3) Calcul de n_{Ti}

$$n_{Ti} = \frac{m_{Ti}}{M_{Ti}} = \frac{0{,}179}{47{,}9} = 3{,}7.10^{-3}\ mol$$

4) D'après cette demi équation,

$$\frac{n^f_{Ti}}{1} = \frac{n(e^-)}{\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{n(e^-)}{n^f_{Ti}}$$

$\alpha = 2$

$Ti^{\alpha+} + \alpha e^- = Ti$

ion Titane Ti^{2+}

$n(e) = z \times x_f$

$\Rightarrow z = \frac{n_e}{x_f}$

$x_f = n_{Ti}$

$\Rightarrow z = \frac{n_e}{n_{Ti}}$

21 Nettoyage d'une antiquité

Un canon appartenant à un galion espagnol a été retrouvé au fond de la mer. Il était recouvert d'une gangue formant une sorte de ciment qui le protégeait.

Une fois remonté à la surface, on le traite par électrolyse dans une solution d'hydroxyde de potassium (K^+ (aq), HO^- (aq)) pour détruire la gangue. Le canon sert d'électrode où se forme du dihydrogène pendant le traitement visant à faire tomber la gangue.

On réalise cette électrolyse pendant 36 h avec un courant d'intensité constante $I = 80$ mA.

Données :

- *Couple oxydant-réducteur : H_2O (ℓ) / H_2 (g).*
- *$N_A = 6{,}02 \times 10^{23}$ mol^{-1} ; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C ; $V_m = 24$ L · mol^{-1} (volume molaire dans les conditions de l'expérience).*

1. a. Le canon sert-il d'anode ou de cathode ? Justifier la réponse.
   b. Écrire la demi-équation s'y produisant.
2. Déterminer la quantité de matière d'électrons échangés.
3. En déduire le volume de dihydrogène formé.

1-a "Le canon sert d'electrode où se forme du dihydrogène.
Le couple mis en jeu est H_2O/H_2. H_2 est le réducteur du couple
Le canon est donc la cathode

b) Il se forme du H_2 : H_2 est donc un produit.

$$H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$$

car H_2O est l'oxydant

pour conserver de O et des charges négatives

2) On réalise l'electrolyse pendant $\Delta t = 36$ h avec 1 courant constant
$I = 80$ mA $= 80.10^{-3}$ A

Calcul de la quantité d'electrons transférée $n(e)$

on a $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = n(e) \times N_A \times e$
ou $= n(e) \times F$ F étant la charge d'une mole d'e-

donc $Q = \boxed{I \times \Delta t = n(e) \times N_A \times e}$

$$\Rightarrow n(e) = \frac{I \times \Delta t}{N_A \times e} = \frac{80.10^{-3} \times 36 \times 60 \times 60}{6{,}02.10^{23} \times 1{,}60.10^{-19}} = 0{,}11 \text{ mol}$$

3) D'après l'équation $H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$

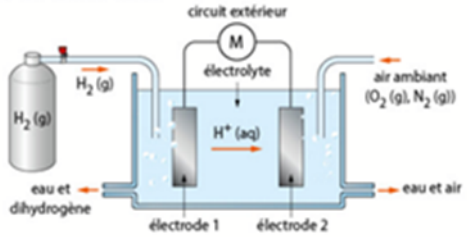
on peut écrire $\frac{n(e)}{2} = \frac{n(H_2)}{1}$ $\Rightarrow n_{H_2} = \frac{n(e)}{2} = \frac{0{,}11}{2} = 0{,}054$ mol

Or $n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_m}$ $\Rightarrow V_{H_2} = n_{H_2} \times V_m = 0{,}054 \times 24{,}0 = 1{,}3$ L

24 Principe de la pile à hydrogène

La pile à hydrogène est constituée de deux électrodes et d'un électrolyte dans lequel se déplacent les ions.

Les réactions chimiques d'oxydoréduction ont lieu à la surface des électrodes.



Au niveau de l'électrode 1, les molécules de dihydrogène H_2 (g), provenant d'un réservoir, sont oxydées en ions H^+ (aq) qui se déplacent dans la solution électrolytique.

Au niveau de l'électrode 2, des électrons, des ions hydrogène H^+ (aq) de l'électrolyte et des molécules de dioxygène O_2, provenant de l'air ambiant, se combinent pour donner de l'eau.

On écrira l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique qui a lieu au sein de la pile lors de son fonctionnement ainsi :

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \leftrightarrows 2\,H_2O\,(\ell)$$

Données :

- *Couples oxydant-réducteur : H^+ (aq) / H_2 (g) ; O_2 (g) / H_2O (ℓ).*
- *$V_m = 24$ L · mol^{-1} (volume molaire d'un gaz dans les conditions d'utilisation de la pile à hydrogène).*

1. Quel intérêt la pile à hydrogène présente-t-elle pour l'environnement ?

2. Écrire la demi-équation électronique se produisant à chaque électrode.

3. Donner l'expression de la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^-)$ en fonction de la quantité de matière de dihydrogène initial $n_i(H_2)$.

4. Expliquer pourquoi le dihydrogène est le réactif limitant.

5. On suppose que la pile s'arrête de fonctionner lorsque le réactif limitant est épuisé au bout d'une durée notée Δt. Déterminer l'expression littérale de la quantité de matière $n_i(H_2)$ du réactif limitant en fonction de l'intensité I du courant, de la durée Δt, de la constante d'Avogadro N_A et de la charge élémentaire e.

6. Calculer le volume de dihydrogène consommé pendant une durée de fonctionnement de 200 h et pour une intensité moyenne du courant électrique débité par la pile $I = 200$ A.

7. Au regard de ce résultat, quel inconvénient peut présenter l'utilisation de la pile à hydrogène dans les conditions usuelles de pression et de température ?

1) La réaction qui a lieu est $2\,H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons H_2O$

C'est ici une réaction spontanée et il n'y a que de l'eau qui est produite
On est dans le cas d'une pile

2) A l'électrode 1

Du H_2 arrive donc c'est un réactif
et le couple est H^+/H_2

$H_2 = 2H^+ + 2e^-$

Il y a oxydation (l'oxydant est produit
C'est donc l'anode

A l'électrode 2

Du O_2 arrive donc c'est un réactif
et le couple est O_2/H_2O

$O_2 + 4e^- + 4H^+ = 2H_2O$

Il y a réduction (le reducteur H_2O est produit

Pour le plaisir

$$\begin{cases} H_2 = \cancel{2}H^+ + \cancel{2}e^- & \times 2 \\ O_2 + \cancel{4}e^- + \cancel{4}H^+ = 2H_2O \end{cases}$$

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O$$

3) D'après l'equation $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ on a $\frac{n^i_{H_2}}{1} = \frac{n(e)}{2}$

$\Rightarrow n(e) = 2n^i_{H_2}$.

4) Le dioxygène O_2 provient de l'air donc il est considéré en excès et H_2 a été produit donc est le réactif limitant.

5) La réaction est totale

on a $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = n(e) \times N_A \times e$ avec $n(e) = 2n_{H_2}$

donc $Q = I \times \Delta t = n(e) \times N_A \times e$
$= 2n^i_{H_2} \times N_A \times e$ $\Rightarrow n^i_{H_2} = \frac{I \times \Delta t}{2N_A \times e}$

6) Calcul de $n^i_{H_2}$

$n^i_{H_2} = \frac{200 \times 200 \times 60 \times 60}{6{,}02.10^{23} \times 1{,}60.10^{-19}} = 7{,}5.10^2$ mol

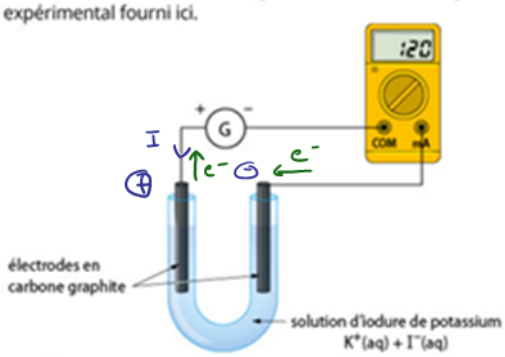
Calcul du volume V_{H_2}

$n^i_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_m} \Rightarrow V_{H_2} = n^i_{H_2} \times V_m$
$= 7{,}5.10^2 \times 24$
$= 1{,}8.10^4$ L

7) Volume très élevé ; il faut liquéfier ce gaz

14 Électrolyse d'une solution d'iodure de potassium

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+ (aq), I^- (aq)) dans un tube en U dans lequel on place des électrodes de graphite reliées à un générateur de tension continue et un ampèremètre selon le dispositif expérimental fourni ici.



Données :

- *Couples oxydant-réducteur : K^+ (aq) / K (s) ; I_2 (aq) / I^- (aq) ; H_2O (ℓ) / H_2 (g) ; O_2 (g) / H_2O (ℓ).*

1. Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.

2. Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction susceptibles de se produire :

a. à la cathode ?

b. à l'anode ?

3. On observe un dégagement gazeux à la cathode, mais pas à l'anode. En déduire la réaction se déroulant effectivement à chaque électrode.

1)

2) Les électrons arrivent sur l'électrode reliée à la borne − du générateur : Ils sont donc consommés

Dans le tube en U, il n'y a que du I^- et H_2O (réactifs) qui sont susceptible de réagir

K^+ n'intervient pas dans 1 couple

Donc

$2I^- = I_2 + 2e^-$ ← anode les e^- sont générés

Cette équation est une oxydation (I_2 oxydant)

C'est donc l'anode

Cette demi equation se produit donc sur l'electrode reliée à la borne ⊕

I^- est ici le réducteur du couple I_2/I^-

donc l'eau H_2O réagit en tant qu'oxydant

H_2O/H_2

$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-$ Cette équation est une réduction (H_2 est le réducteur)

donc c'est la cathode.

3) A la cathode il y a un dégagement gazeux de H_2