

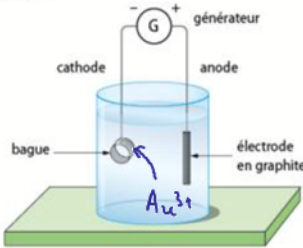


EXERCICES COURS n°11

« 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 (Au³⁺ (aq), 3 CN⁻ (aq)) où la bague sert de cathode et une électrode de graphite sera utilisée comme anode.



Données :

- Couple oxydant-réducteur : Au³⁺ (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



Dépôt d'or sur la bague.



a) calcul de la quantité

$$n_{Au}^{\dagger} = \frac{m_{Au}}{M_{Au}} = \frac{59 \cdot 10^{-6}}{197} = 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.}$$



Relation entre m(e⁻) et m_{Au}[†]

$$\frac{m(e^{-})}{3} = \frac{m_{Au}^{\dagger}}{1}$$

D'après la demi équation
• 3 moles d'e⁻ sont consommées pour 1 mol de Au formée.

$$\frac{m(e^{-})}{3} = \frac{m_{Au}^{\dagger}}{1} = \frac{M_{Au^{3+}}}{1}$$

⇒ m[†] chose que les dissoc.

$$m_{e^{-}}^{\dagger} = m_{e^{-}}^{i} - 3 \alpha_{max} m_{Au}^{\dagger}$$

$$m_{Au}^{\dagger} = \alpha_{max} m_{Au} = 1 \times \alpha_{max} m_{Au}$$

Réaction totale

$$m_{e^{-}}^{\dagger} = 0 \Rightarrow \alpha_{max} = \frac{m_{e^{-}}^i - m(e^{-})}{3} = \frac{m(e^{-})}{3}$$

$$\text{et } \alpha_{max} = \frac{m_{Au}^{\dagger}}{1}$$

$$\Rightarrow m(e^{-}) = 3 m_{Au}^{\dagger} = 3 \times 3,0 \cdot 10^{-7} = 9,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.}$$

c) Calcul de Δt :

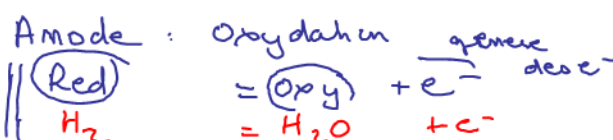
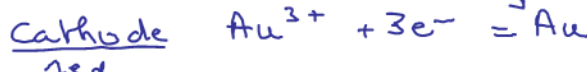
$$\text{On a } I = \frac{Q}{\Delta t} \text{ et } Q = m(e^{-}) \times \frac{\text{charge}}{NA \times e} = m(e^{-}) \times F$$

$$\text{donc } Q = I \Delta t$$

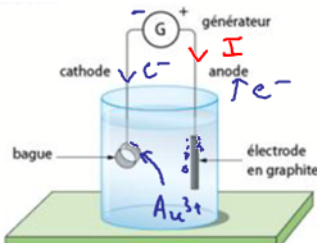
$$\Rightarrow I \times \Delta t = m(e^{-}) \times NA \times e$$

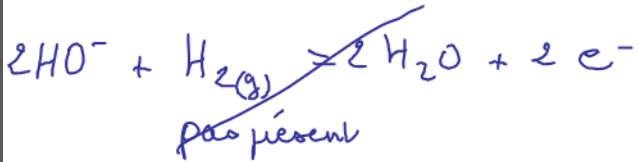
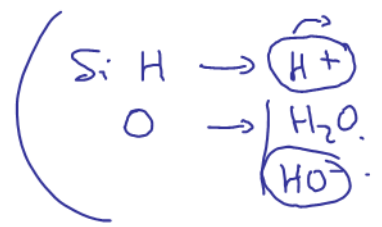
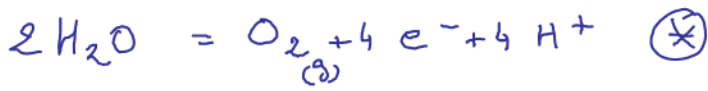
$$\Rightarrow \Delta t = \frac{m(e^{-}) \times NA \times e}{I} = \frac{9,0 \cdot 10^{-7} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{20 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 4,3 \text{ s}$$



O_2 / H_2O & couples possibles
 H_2O / H_2





19 Électrolyse du titane

On réalise l'électrolyse pendant 1,0 h sous un courant d'intensité constante $I = 200 \text{ mA}$ d'une solution contenant des ions titane $\text{Ti}^{2+}(\text{aq})$. Il se forme 179 mg de titane sur une des deux électrodes.

Données :

- Couple oxydant-réducteur $\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ti}(\text{s})$.
- $M_{\text{Ti}} = 47,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

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

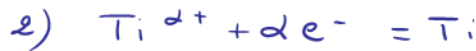
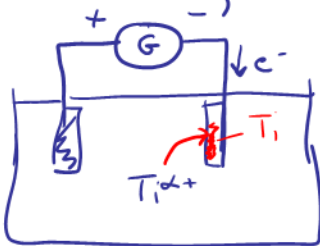
Cathode = Réduction

1) Il se forme du Ti avec le couple $\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$

$$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti} \quad \Rightarrow \text{cathode}$$

Oxyd Red

↳ Les e^- sont consommés donc arrivent sur l'électrode
 ↳ L'électrode est reliée à la borne \ominus



D'après cette demi-équation,

$$\frac{m_{\text{Ti}}}{1} = \frac{m(\text{e}^-)}{2} \Rightarrow m(\text{e}^-) = 2 \times m_{\text{Ti}}$$

On sait que $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = m(\text{e}^-) \times N_A \times e$

$$\Rightarrow Q = m(\text{e}^-) \times N_A \times e = I \times \Delta t$$

$$m(\text{e}^-) = \frac{I \times \Delta t}{N_A \times e} = \frac{200 \cdot 10^{-3} \times 1 \times 60 \times 60}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

3) Calcul de m_{Ti} :

$$m_{\text{Ti}} = \frac{m_{\text{Ti}}}{n_{\text{Ti}}} = \frac{0,179}{47,9} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

4) D'après cette demi-équation,

$$\frac{m_{\text{Ti}}}{1} = \frac{m(\text{e}^-)}{2} \Rightarrow 2 = \frac{m(\text{e}^-)}{m_{\text{Ti}}}$$



i on Titane Ti^{2+}

$$m(\text{e}^-) = z \times \alpha_f$$

$$\Rightarrow z = \frac{m(\text{e}^-)}{\alpha_f}$$

$$\alpha_f = m_{\text{Ti}}$$

$$\Rightarrow z = \frac{m(\text{e}^-)}{m_{\text{Ti}}}$$

21 Nettoyage d'une antiquité

Un canon appartenant à un gallion 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 :

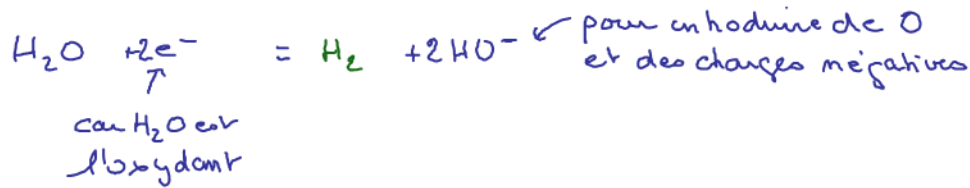
- Couple oxydant-réducteur : $H_2O(l) / H_2(g)$.
- $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (volume molaire dans les conditions de l'expérience).

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'électrode 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.



2) On réalise l'électrolyse pendant $\Delta t = 36$ h avec un courant constant
 $I = 80 \text{ mA} = 80 \cdot 10^{-3} \text{ A}$

Calcul de la quantité d'électrons transférée $n(e^-)$

$$\text{on a } I = \frac{Q}{\Delta t} \text{ et } Q = n(e^-) \times N_A \times e$$

ou $= n(e^-) \times F$ F étant la charge d'une mole d' e^-

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

$$\Rightarrow n(e^-) = \frac{I \times \Delta t}{N_A \times e} = \frac{80 \cdot 10^{-3} \times 36 \times 60 \times 60}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 0,11 \text{ mol}$$

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

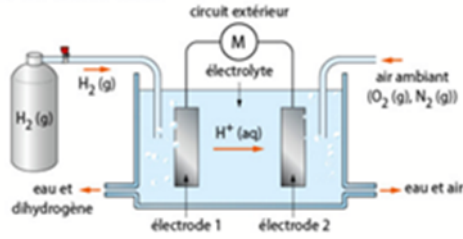
$$\text{on peut écrire } \frac{n(e^-)}{2} = \frac{n(H_2)}{1} \Rightarrow n_{H_2} = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{0,11}{2} = 0,054 \text{ mol}$$

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

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 :



Données :

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

- Quel intérêt la pile à hydrogène présente-t-elle pour l'environnement ?
- Écrire la demi-équation électronique se produisant à chaque électrode.
- Donner l'expression de la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^-)$ en fonction de la quantité de matière de dihydrogène initial $n_1(H_2)$.
- Expliquer pourquoi le dihydrogène est le réactif limitant.
- 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 $n_1(H_2)$ 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 .
- 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 $I = 200 \text{ A}$.
- 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 ?



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



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

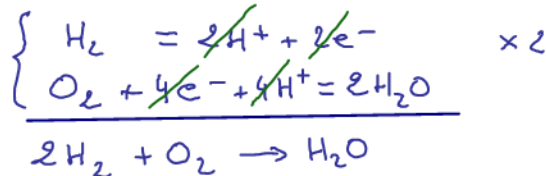
A l'électrode 2

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



Il y a réduction (le réducteur H_2O est produit).

Pour le plévier



3) D'après l'équation $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ on a $\frac{m_{H_2}}{1} = \frac{m(e^-)}{2}$
 $\Rightarrow m(e^-) = 2m_{H_2}$

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 $Q = m(e^-) \times N_A \times e$ avec $m(e^-) = 2m_{H_2}$

$$\text{donc } Q = I \times \Delta t = m(e^-) \times N_A \times e = 2m_{H_2} \times N_A \times e \Rightarrow m_{H_2}^i = \frac{I \times \Delta t}{2 N_A \times e}$$

6) Calcul de $m_{H_2}^i$

$$m_{H_2}^i = \frac{200 \times 200 \times 60 \times 60}{6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 7,5 \cdot 10^2 \text{ mol}$$

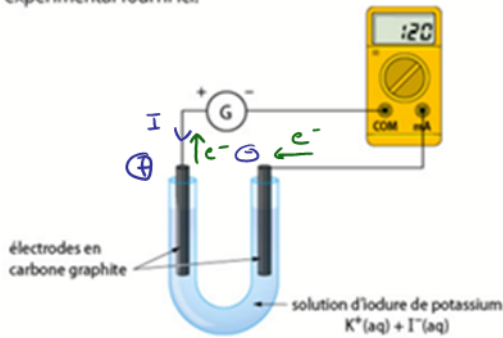
Calcul du volume V_{H_2}

$$m_{H_2}^i = \frac{V_{H_2}}{V_m} \Rightarrow V_{H_2} = m_{H_2}^i \times V_m = 7,5 \cdot 10^2 \times 24 = 1,8 \cdot 10^4 \text{ L}$$

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 : $K^+(aq) / K(s)$;
 $I_2(aq) / I^-(aq)$; $H_2O(l) / H_2(g)$; $O_2(g) / H_2O(l)$.

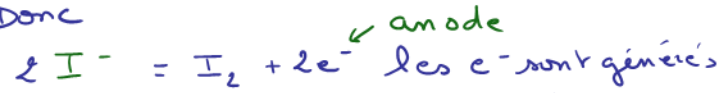
1. Préciser le sens du courant et le sens de circulation des électrons.
2. Quelles sont les demi-équations d'oxydoréduction susceptibles de se produire :
 - a. à la cathode ?
 - b. à l'anode ?
3. On observe un dégagement gazeux à la cathode, mais pas à l'anode. En déduire la réaction se déroulant effectivement 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 susceptibles de réagir. K^+ n'intervient pas dans le couple.

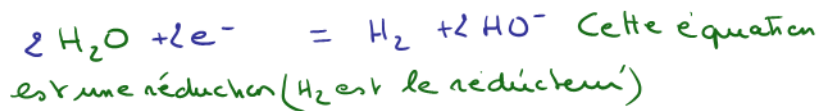
Donc



Cette équation est une oxydation (I^- , oxydant) c'est donc l'anode.

Cette demi-équation ne produit donc rien sur l'électrode reliée à la borne +.

I^- est ici le réducteur du couple I_2 / I^- donc l'eau H_2O réagit en tant que l'oxydant.



donc c'est la cathode.

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