

Thème : Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.

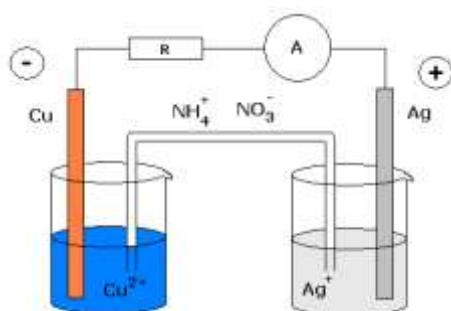
Cours 17 : Forcer le sens d'évolution d'un système.
(version professeur)

B.O. Passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique. Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur.
Stockage et conversion d'énergie chimique.

I. Mise en évidence de la possibilité de changer le sens d'évolution d'un système.

1. Transformations spontanée de la pile cuivre-argent.

On réalise la pile suivante :

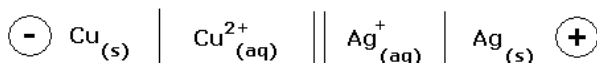


Question :

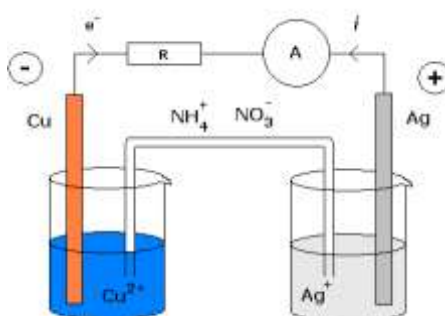
- Ecrire la représentation symbolique de cette pile.
- Indiquer le sens conventionnel du courant électrique i .
- Indiquer le sens de déplacement des électrons.
- Ecrire les demi-équations aux électrodes et l'équation globale.

Réponse :

Représentation symbolique :



Sens du courant et des électrons



Demi-équations et équation globale :

Oxydation : $\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^{-}$

Réduction : $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$

Equation globale : $\text{Cu}_{(s)} + 2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Ag}_{(s)}$

Quand la pile est utilisée, le système est à l'équilibre.

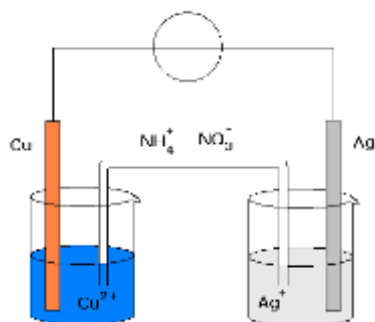
La pile ne débite plus.

La f.é.m est nulle. $E = 0$.

Comment faire pour recharger cette pile ?

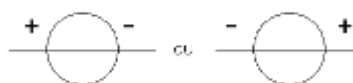
2. Peut-on forcer l'évolution du système pour qu'il reforme des ions argent ? Cette partie est vue également en TP.

Afin de forcer le système à évoluer dans le sens inverse au sens spontanée, il faut un apport d'énergie.
On introduit un générateur dans le circuit.



Question :

Où la borne positive du générateur doit-elle être placée ?



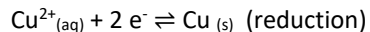
Réponse :

L'objectif est de reformer des ions Ag^+ , dont la concentration a fortement diminuée.
Il faut forcer la réaction de formation d'ions Ag^+

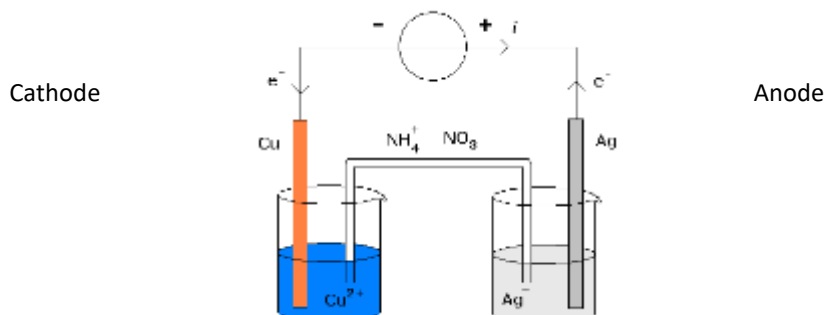


Les électrons formés sont attirés par la borne positive du générateur.

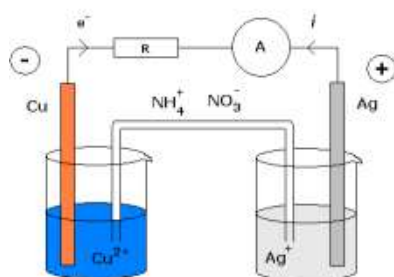
La réaction dans l'autre compartiment sera alors :



Les électrons proviennent de la borne négative du générateur



Si on retire le générateur et on laisse la pile débitée, on observe que la transformation s'effectue à nouveau dans le sens spontanée.



La pile usée a été rechargée.
On a réalisé un accumulateur.

II. L'électrolyse.

1. Définition.

L'électrolyse est une transformation chimique forcée, due à la circulation d'un courant débité par un générateur. La transformation a lieu dans le sens inverse au sens spontané.

2. Réactions aux électrodes.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est la cathode

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est l'anode

Anode (électrode où arrive le courant i)

Cathode (électrode d'où part le courant i)



Astuces pour se rappeler facilement quelle électrode est l'anode :

- L'oxydation est **an**odique Les deux mots commencent par une voyelle : **a** et **o**
- La réduction est **cat**hodique Les deux mots commencent par une consonne : **r** et **c**

l'anode est l'électrode où **arrive** le courant i . Le nom et le verbe commencent par un **a**

La quantité d'électrons échangés lors d'une électrolyse est la même au niveau des deux électrodes.

3. Application de l'électrolyse : L'argenture

Le bain d'argenture dans lequel les pièces sont immergées contient, en dissolution, des sels d'argent. Il est soumis au passage d'un courant électrique de faible intensité par l'intermédiaire de deux électrodes : l'anode (plaques d'argent pur) et la cathode, constituées par les pièces à argenter.

Question :

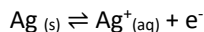
- Faire un schéma simplifié du dispositif nécessaire afin de réaliser l'argenture.
Vous disposez d'une cuve, d'une fourchette à argenter, d'une électrode d'argent et d'un générateur de tension continue.
- Indiquer le sens du courant et le sens de déplacement de l'ensemble des porteurs de charges.
- Ecrire les demi-équations aux électrodes.



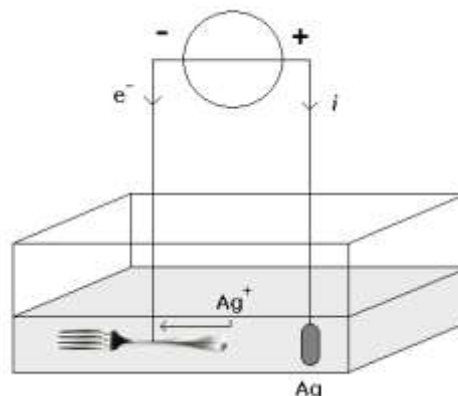
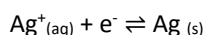
Réponse :

Schéma du dispositif et mouvements des porteurs de charges

A l'anode (électrode où arrive le courant i),
l'argent métallique Ag subit une oxydation
(oxydation anodique)



A la cathode (fourchette), l'ion argent Ag^+
subit une réduction (réduction cathodique)



III. Stockage et conversion de l'énergie chimique.

B.O.

Citer des exemples de dispositifs mettant en jeu des conversions et stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux associés.

Classe inversée : Faire une fiche répondant à la question posée dans le bulletin officiel.

IV. Application de l'électrolyse à la production de zinc.

Source Hachette spécialité Physique 2020

Production industrielle de zinc

| Effectuer des calculs.

La dernière étape de la production industrielle du zinc est une électrolyse. Elle a lieu dans des cuves en ciment revêtues de PVC ; le bain est maintenu à une température de 30 à 40 °C. On utilise une anode en plomb Pb (s) et une cathode en aluminium Al (s) immergées dans un mélange de solutions de sulfate de zinc $\text{Zn}^{2+}_{\text{(aq)}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{(aq)}}$ et d'acide sulfurique $2 \text{H}^+_{\text{(aq)}} + \text{SO}_4^{2-}_{\text{(aq)}}$. Un gaz se forme à l'anode. Le zinc se dépose sur la cathode. Il est récupéré toutes les 48 ou 72 heures. La production journalière, par cellule qui contient jusqu'à 86 cathodes, peut atteindre 3 t. Le zinc obtenu est très pur (99,995 %) : il contient moins de 50 ppm d'impuretés, la principale étant le plomb. Il n'a pas besoin de subir un raffinage ultérieur.

D'après <https://www.Lelementarium.fr/element-fiche/zinc/>

1. a. Modéliser, par des équations de réactions électrochimiques, les oxydations susceptibles de se produire à l'anode.
- b. Quelle est *a priori* celle qui permet de rendre compte de l'observation décrite dans l'énoncé ?
2. Établir l'équation de la réaction.
3. Vérifier l'information en italique de l'énoncé.

Données

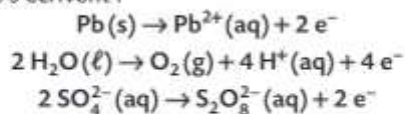
- Lors de la production, l'intensité du courant imposé peut atteindre 115 kA pour chaque cellule.
- Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Couples oxydant / réducteur mis en jeu : $\text{Zn}^{2+}_{\text{(aq)}} / \text{Zn (s)}$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{\text{(aq)}} / \text{SO}_4^{2-}_{\text{(aq)}}$; $\text{H}^+_{\text{(aq)}} / \text{H}_2(\text{g})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{Pb}^{2+}_{\text{(aq)}} / \text{Pb (s)}$.



Pour vous aider à répondre à la question 3, vous disposez sur la page suivante d'une carte mentale.

Réponses :

1. a. Les équations des réactions électrochimiques modélisant les oxydations possibles à l'anode s'écrivent :

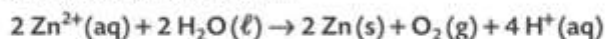


b. Un gaz se forme à l'anode : il peut s'agir du dioxygène $\text{O}_2(\text{g})$; on peut donc supposer que l'équation de la réaction électrochimique qui rend compte du phénomène observé est : $2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e}^{-}$

2. Le zinc se dépose sur la cathode selon la réaction électrochimique d'équation :



L'équation de la réaction s'en déduit :



3. La quantité d'électricité Q mise en jeu dans une cellule d'électrolyse traversée par un courant électrique d'intensité I pendant une durée Δt est telle que :

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

L'équation de la réaction électrochimique montre que la quantité d'électrons échangés est le double de celle de zinc formé :

$$n(\text{e}^{-}) = 2 \times n(\text{Zn}).$$

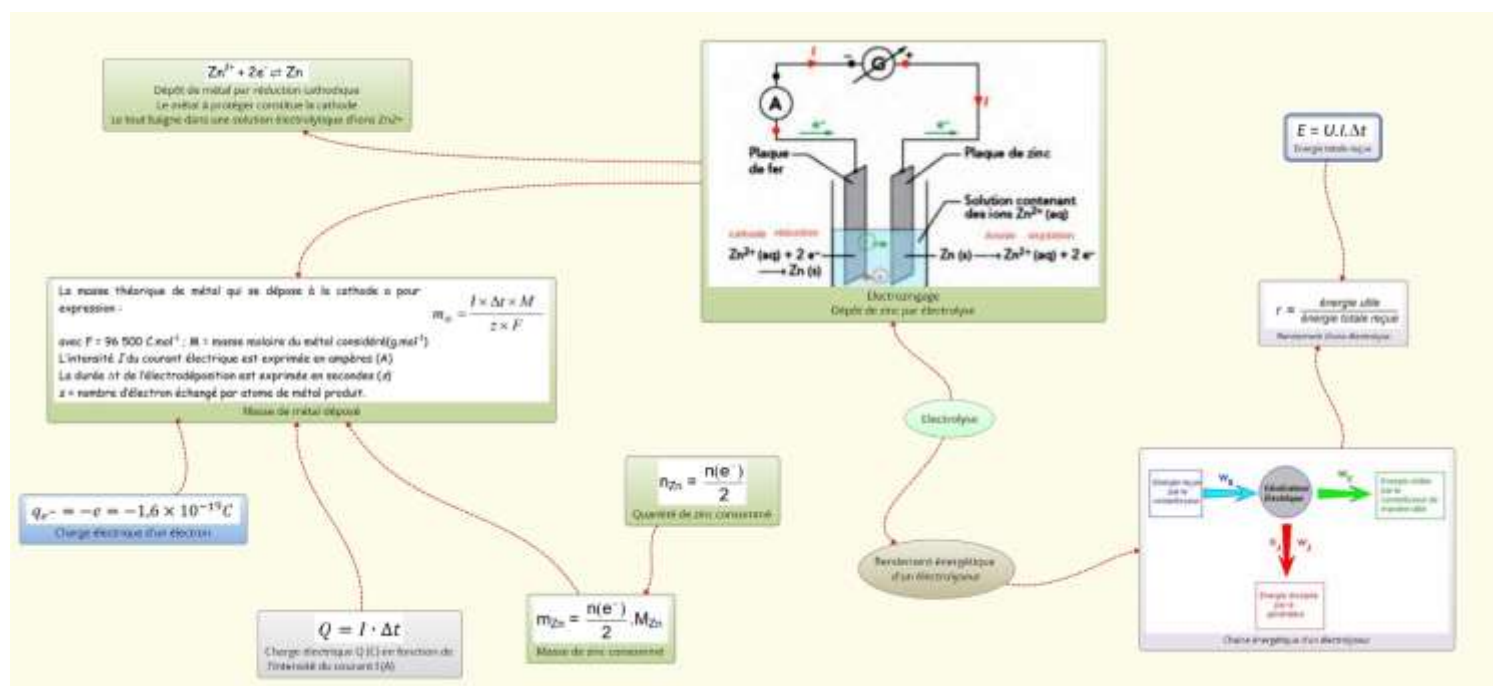
On en déduit : $Q = I \times \Delta t = 2 \times n(\text{Zn}) \times F = 2 \times \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} \times F.$

$$\text{D'où } m(\text{Zn}) = \frac{I \times \Delta t \times M(\text{Zn})}{2 \times F} = \frac{115 \times 10^3 \text{ A} \times (24 \times 3600) \text{ s} \times 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 9,65 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}},$$

$$\text{donc } m(\text{Zn}) = 3,4 \times 10^6 \text{ g} = 3,4 \text{ t.}$$

La production journalière pour une cellule est donc égale à **3,4 tonnes**, ce qui est cohérent avec la valeur fournie dans l'énoncé.

Carte mentale sur l'électrolyse



Réponses :

A - Étude de la transformation.

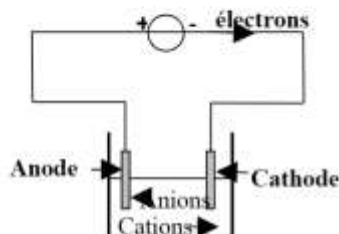
1. Le solvant est l'eau, elle subit une oxydation à l'anode : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+_{(aq)}$

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

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

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

2.



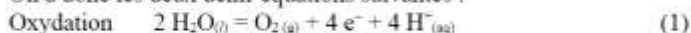
Les électrons sont libérés par la borne - du générateur et capturés par la borne +.

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

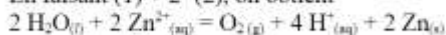
Les cations portent une charge électrique positive, ils sont attirés vers la cathode reliée à la borne négative du générateur.

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

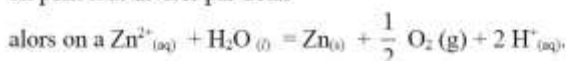
On a donc les deux demi-équations suivantes :



En faisant $(1) + 2 \cdot (2)$, on obtient



on peut tout diviser par deux



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

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

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

5.équation chimique		$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{Zn}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}^+_{(aq)}$				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	$x = 0$	n	excès	$n_{\text{Zn}} = 0$	$n_{\text{O}_2} = 0$	beaucoup
En cours de transformation	x	$n - x$	excès	x	$\frac{x}{2}$	beaucoup
État final	x_f	$n - x_f$	excès	x_f	$\frac{x_f}{2}$	beaucoup

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

B - Exploitations

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

$$Q = 2 x \cdot F$$

2. D'après le tableau d'avancement $n_{\text{Zn}} = x_f$, soit $Q = 2 \cdot n_{\text{Zn}} \cdot F$.

$$\text{et } n_{\text{Zn}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \text{ donc } Q = 2 \cdot \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \cdot F.$$

$$\text{D'autre part } Q = I \cdot \Delta t$$

$$\text{donc } 2 \cdot \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \cdot F = I \cdot \Delta t$$

$$m_{\text{Zn}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M_{\text{Zn}}}{2F}$$

$$m_{\text{Zn}} = 4,5 \cdot 10^6 \text{ g}$$

soit 4,5 tonnes donc un ordre de grandeur de 10^6 g .

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

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

ou

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

ou

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

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

$$Q = 2 x_f \cdot F \quad \text{donc} \quad Q = 4 n_{O_2} \cdot F$$

$$Q = 4 \frac{V_{O_2}}{V_m} \cdot F$$

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

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

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

$$v = \frac{I \cdot \Delta t \cdot \eta \cdot V_m}{4 \cdot F}$$

$$v = \frac{80 \cdot 10^3 \cdot 48 \cdot 36 \cdot 10^2 \cdot 0,80 \cdot 24}{4 \cdot 10^5} = \frac{8 \cdot 10^4 \cdot 48 \cdot 36 \cdot 10^2 \cdot 0,80 \cdot 24}{4 \cdot 10^5} = \frac{1,4 \cdot 10^4 \cdot 10^4 \cdot 10^2 \cdot 0,80 \cdot 24}{4 \cdot 10^5}$$

$$v = \frac{1,4 \cdot 10^{10} \cdot 0,20 \cdot 24}{10^5} = 1,4 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{5} \cdot 24 = 1,4 \cdot 10^5 \cdot 4,8$$

$$v = 6,7 \cdot 10^5 \text{ L, donc ordre de grandeur de } 10^6 \text{ L.}$$