

Exercice I. Élaboration du zinc par électrolyse Calculatrice interdite

Les données numériques et leurs approximations sont données en fin d'exercice.

Certains métaux sont préparés par électrolyse d'une solution aqueuse les contenant à l'état de cations. Plus de 50% de la production mondiale de zinc sont obtenus par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique.

Les ions sulfate ne participent pas aux réactions électrochimiques. On observe un dépôt métallique sur l'une des électrodes et un dégagement gazeux sur l'autre.

A - Étude de la transformation.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire sur chaque électrode sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ?

On donne les couples oxydant / réducteur : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Zn}_{(\text{s})}$; $\text{H}^{+}_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$; $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_{2}\text{O}_{(\text{l})}$

2. Schématiser l'électrolyseur, en précisant le nom de chaque électrode, leur polarité et le sens de déplacement des espèces chargées.

3. En justifiant le choix des couples, vérifier que l'équation de la réaction globale de cette électrolyse

est :
$$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{Zn}_{(\text{s})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^{+}_{(\text{aq})}$$

4. S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ?

Quelle vérification théorique proposeriez-vous ?

5. Établir le tableau d'avancement correspondant à la réaction d'électrolyse.

B - Exploitations

L'électrolyse a lieu sous 3,5 V. L'intensité du courant peut atteindre 80 kA. Après 48 h de fonctionnement, le dépôt de zinc est suffisamment épais. Il est alors séparé de l'électrode, fondu et coulé en lingots.

1. Quelle est la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité d'électricité Q transportée dans cet électrolyseur ?

2. Quelle est l'ordre de grandeur de la masse de zinc produite par une cellule en 2 jours ?
(On pourra utiliser des résultats de calcul donnés à la fin du sujet)

3. En fait, on obtient une quantité de zinc inférieure à celle attendue. Pourquoi ?

4. A l'autre électrode on récupère le dioxygène. Le rendement de la réaction qui le produit est de 80% et le volume molaire de $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans les conditions expérimentales.

Donner la relation entre l'avancement x et le volume v de dioxygène récupéré.

Quel est l'ordre de grandeur de v ?

Données

masse molaire Zn : $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ →

masse volumique Zn : $7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ →

1 Faraday : $9,65\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ →

Approximations pour les calculs

$65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

$10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$65 \times 8 \times 36 \times 48 \approx 9 \cdot 10^5$

$8 \times 48 \times 36 \approx 1,4 \cdot 10^4$

$\frac{65 \times 48}{8 \times 36} \approx 10$

$\frac{8 \times 48}{36} \approx 10$

A - Étude de la transformation.

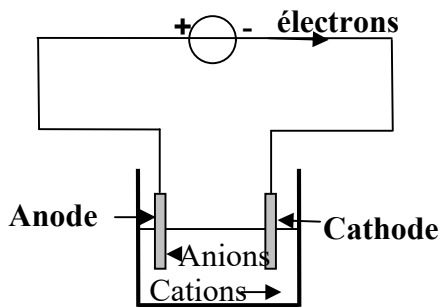
1. Le solvant est l'eau, elle subit une oxydation à l'anode : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_2_{(g)} + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+_{(aq)}$

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.



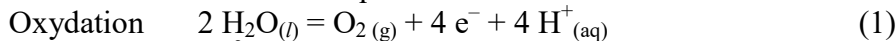
Les électrons sont libérés par la borne - du générateur et capturés par la borne +.

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

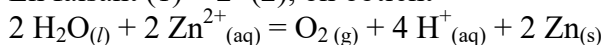
Les cations portent une charge électrique positive, ils sont attirés vers la cathode reliée à la borne négative du générateur.

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

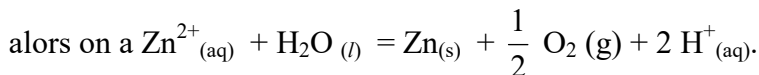
On a donc les deux demi-équations suivantes :



En faisant (1) + 2×(2), on obtient



on peut tout diviser par deux



Remarque : Il est possible d'utiliser des coefficients stœchiométriques non entiers (ils doivent être écrits sous forme de fraction), en effet on raisonne à l'échelle macroscopique, c'est à dire en moles. Or il est possible d'obtenir une demi mole. Lorsqu'on raisonnait au niveau microscopique (au collège), il n'était pas concevable d'obtenir une demi molécule.

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.

$$Q = 2 x.F$$

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

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

D'autre part $Q = I.\Delta t$

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

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

$$m_{Zn} = \frac{80.10^3 \times 48 \times 3600 \times 65}{2 \times 10^5} = \frac{8,0.10^4 \times 48 \times 36.10^2 \times 65}{2 \times 10^5} = \frac{65 \times 8,0 \times 36 \times 48 \times 10^2 \times 10^4}{2 \times 10^5}$$

$$m_{Zn} = \frac{9.10^5 \times 10^2 \times 10^4}{2 \times 10^5}$$

$$m_{Zn} = 4,5.10^6 \text{ g} \quad \text{soit } 4,5 \text{ tonnes donc un ordre de grandeur de } 10^6 \text{ g.}$$

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 $n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m}$.

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

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

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

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

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

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

$$v = \frac{80.10^3 \times 48 \times 36.10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5} = \frac{8.10^4 \times 48 \times 36.10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5} = \frac{1,4.10^4 \times 10^4 \times 10^2 \times 0,80 \times 24}{4 \times 10^5}$$

$$v = \frac{1,4.10^{10} \times 0,20 \times 24}{10^5} = 1,4.10^5 \times \frac{1}{5} \times 24 = 1,4.10^5 \times 4,8$$

$$v = 6,7.10^5 \text{ L, donc ordre de grandeur de } 10^6 \text{ L.}$$