Le dihydrogène pour la protection de l'environnement

Bac S 2004 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Des deux gaz réactifs, préciser lequel est le réducteur et lequel est l'oxydant, en justifiant. Montrer que l'équation globale de fonctionnement s'écrit $2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,H_2O\,(l)$.

Le dihydrogène cède des électrons ($H_2\,(g) = 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$) : il est oxydé, c'est le **réducteur**.

Le dioxygène capte des électrons ($O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$) : il est réduit, c'est l'**oxydant**.

Les électrons cédés par le réducteur sont tous captés par l'oxydant. On multiplie donc la première demi-équation par 2, pour échanger 4 électrons, puis on additionne :

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) + 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^- = 4\,H^+\,(aq) + 4\,e^- + 2\,H_2O\,(l)$$

Après simplification des ions H^+ et des électrons :

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,H_2O\,(l)$$

MÉTHODE
Un réducteur cède des électrons, un oxydant en capte. Pour l'équation globale, on ajuste les deux demi-équations au même nombre d'électrons avant de les additionner : aucun électron ne doit rester dans le bilan.

1.2 Pour l'environnement, quel est l'avantage d'une pile à combustible utilisant le dihydrogène par rapport à un carburant classique ?

D'après l'équation globale, le seul produit formé par la pile est l'eau.

La pile ne rejette ni dioxyde de carbone ni gaz polluants (oxydes d'azote, hydrocarbures imbrûlés), contrairement à la combustion d'un carburant classique.

COMPRENDRE
Le bilan environnemental réel dépend aussi de la façon dont le dihydrogène est produit : c'est l'objet de la partie 2.

1.3 Des électrodes 1 ou 2, laquelle est appelée « cathode » ? Justifier.

La cathode est l'électrode où se produit la réduction. L'espèce réduite est le dioxygène, qui arrive sur l'électrode 1 d'après le schéma.

La cathode est l'électrode 1.

MÉTHODE
Moyen mnémotechnique valable pour une pile comme pour un électrolyseur : cathode et réduction commencent par une consonne, anode et oxydation par une voyelle.

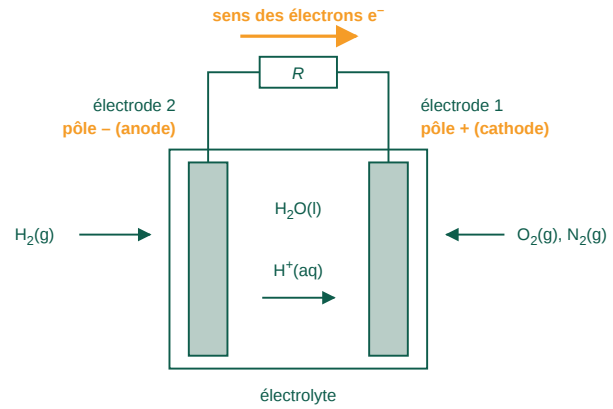
1.4 Indiquer sur le schéma le sens de circulation des électrons. En déduire l'électrode qui correspond au pôle positif et celle qui correspond au pôle négatif.

À l'électrode 2, l'oxydation du dihydrogène libère des électrons. Ils traversent le circuit extérieur (résistance R) jusqu'à l'électrode 1, où la réduction du dioxygène les consomme.

Dans le circuit extérieur, les électrons partent du pôle négatif et arrivent au pôle positif.

Les électrons circulent de l'électrode 2 vers l'électrode 1 : l'électrode 2 est le pôle négatif, l'électrode 1 le pôle positif.

PIÈGE
Les électrons ne traversent jamais l'électrolyte : dans la solution, le courant est transporté par les ions, ici H^+ qui migre de l'électrode 2 vers l'électrode 1.



1.4 · Annexe complétée : sens des électrons et polarité de la cellule

1.5 Le platine joue le rôle de catalyseur. Définir un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : il est consommé puis régénéré, et ne modifie pas l'état final du système.

PIÈGE
Dire seulement « il accélère la réaction » est incomplet. Il faut préciser qu'il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

1.6 La cellule débite un courant d'intensité constante pendant une durée donnée. Calculer la quantité de matière de chacun des gaz réactifs nécessaire à son fonctionnement.

Données utiles $\Delta t = 192$ h ; $I = 300$ A ; $N_A = 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$; $e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C

Quantité d'électricité débitée : $Q = I\,\Delta t = n(\text{e}^-)\,N_A\,e$, avec $\Delta t = 192 \times 3600 = 6{,}91 \times 10^5$ s.

$$n(\text{e}^-) = \frac{I\,\Delta t}{N_A\,e} = \frac{300 \times 192 \times 3600}{6{,}02 \times 10^{23} \times 1{,}6 \times 10^{-19}} = 2{,}15 \times 10^3\ \text{mol}$$

À l'électrode 2, $\text{H}_2\,(\text{g}) = 2\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 2\,\text{e}^-$: une mole de dihydrogène libère 2 moles d'électrons.

$$n(\text{H}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{2} = \frac{I\,\Delta t}{2\,N_A\,e} = 1{,}1 \times 10^3\ \text{mol}$$

À l'électrode 1, $\text{O}_2\,(\text{g}) + 4\,\text{H}^+\,(\text{aq}) + 4\,\text{e}^- = 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$: une mole de dioxygène consomme 4 moles d'électrons.

$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{e}^-)}{4} = \frac{I\,\Delta t}{4\,N_A\,e} = 5{,}4 \times 10^2\ \text{mol}$$

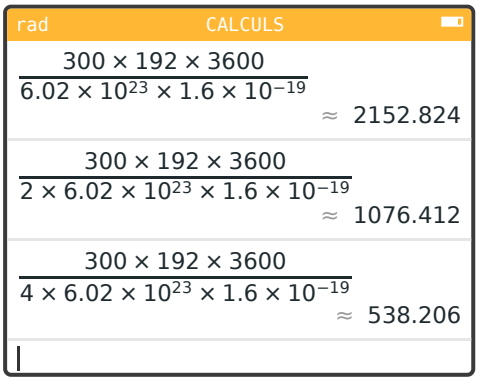
$n(\text{H}_2) = 1{,}1 \times 10^3$ mol et $n(\text{O}_2) = 5{,}4 \times 10^2$ mol

PIÈGE
La durée doit être convertie en secondes : $Q = I\,\Delta t$ n'est en coulombs que si I est en ampères et Δt en secondes.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($e = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C). On vérifie que $n(\text{H}_2) = 2\,n(\text{O}_2)$, comme l'impose l'équation globale.

MÉTHODE
Le produit $N_A\,e$ est la charge d'une mole d'électrons, c'est-à-dire la constante de Faraday $F \approx 9{,}6 \times 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$. On retient $Q = I\,\Delta t = n(\text{e}^-)\,F$.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de sodium solide.

$\mathrm{Na_2SO_4\,(s) = 2\,Na^+\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)}$

PIÈGE
Vérifier la neutralité électrique : deux ions $\mathrm{Na^+}$ compensent la charge d'un ion $\mathrm{SO_4^{2-}}$.

2.1.2 Compléter littéralement, en fonction de c, V et x_f, le tableau descriptif de l'évolution du système donné en annexe.

La concentration en soluté apporté est c : la quantité initiale de sulfate de sodium solide est $n_0 = c\,V$.

Pour un avancement x, il disparaît x mol de solide ; il se forme $2x$ mol d'ions sodium et x mol d'ions sulfate.

État final : $n(\mathrm{Na_2SO_4}) = c\,V - x_f$; $n(\mathrm{Na^+}) = 2\,x_f$; $n(\mathrm{SO_4^{2-}}) = x_f$ (tableau ci-dessous).

Équation		$Na_2SO_4(s)$ =	$2\ Na^+(aq)$ +	$SO_4^{2-}(aq)$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)		
État initial	0	$c \times V$	0	0
En cours	x	$c \times V - x$	$2\,x$	x
État final	x_f	$c \times V - x_f$	$2\,x_f$	x_f

2.1.2 · Annexe complétée : tableau d'évolution de la dissolution

2.1.3 Dans l'état final, la quantité de matière d'ions sodium est de 1,0 mol. En déduire l'avancement final. La transformation est-elle totale ?

Données utiles $c = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V = 500$ mL ; $n_f(\mathrm{Na^+}) = 1{,}0$ mol

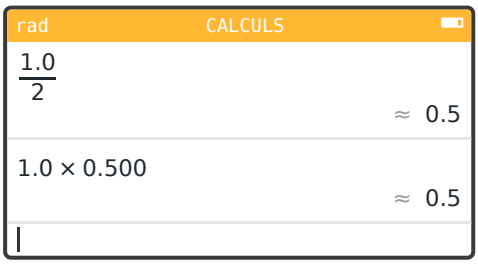
D'après le tableau, $n_f(\mathrm{Na^+}) = 2\,x_f$, donc $x_f = \dfrac{n_f(\mathrm{Na^+})}{2} = \dfrac{1{,}0}{2} = 0{,}50$ mol.

Si la transformation est totale, le solide disparaît entièrement : $c\,V - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = c\,V = 1{,}0 \times 0{,}500 = 0{,}50$ mol.

$x_f = x_{max} = 0{,}50$ mol : la transformation est totale.

PIÈGE
Le volume doit être exprimé en litres : $V = 0{,}500$ L.

À LA CALCULATRICE



2.2 Donner l'expression du quotient de réaction $Q_{r,f}$ dans l'état final du système. Calculer sa valeur.

Données utiles $x_f = 0{,}50$ mol (2.1.3) ; $V = 0{,}500$ L

Le solide ne figure pas dans le quotient de réaction :

$$Q_{r,f} = [\mathrm{Na^+}]_f^2 \times [\mathrm{SO_4^{2-}}]_f = \left(\frac{2\,x_f}{V}\right)^2 \times \frac{x_f}{V} = \frac{4\,x_f^3}{V^3}$$

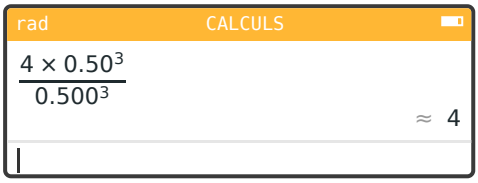
$$Q_{r,f} = \frac{4 \times 0{,}50^3}{0{,}500^3} = 4{,}0$$

$Q_{r,f} = 4{,}0$ (sans unité)

PIÈGE
Oublier le carré sur $[\mathrm{Na^+}]$, ou oublier que $[\mathrm{Na^+}]_f = 2{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ est le double de c.

COMPRENDRE
Les concentrations sont en réalité divisées par $c^\circ = 1\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$, ce qui rend Q_r sans unité. Le solide ayant disparu, l'équilibre n'est pas atteint : $Q_{r,f}$ n'est pas égal à la constante d'équilibre.

À LA CALCULATRICE



2.3.1 Quelle est la réaction qui a lieu à l'anode ? Quelle est celle qui a lieu à la cathode ?

À l'anode se produit une oxydation (des électrons sont libérés) ; à la cathode, une réduction (des électrons sont captés).

Anode : $2\,\mathrm{H_2O\,(l)} = \mathrm{O_2\,(g)} + 4\,\mathrm{H^+\,(aq)} + 4\,\mathrm{e^-}$; cathode : $2\,\mathrm{H_2O\,(l)} + 2\,\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2\,(g)} + 2\,\mathrm{HO^-\,(aq)}$

COMPRENDRE
Dans un électrolyseur, l'anode est reliée à la borne $+$ du générateur, qui lui arrache des électrons. La polarité est inversée par rapport à la pile, mais anode et oxydation restent associées.

2.3.2 Quelle couleur prend la solution du côté de la cathode ? du côté de l'anode ?

Données utiles bleu de bromothymol : zone de virage 6,0 – 7,6 ; forme acide jaune ; forme basique bleue

À la cathode, il se forme des ions hydroxyde $\mathrm{HO^-}$: la solution devient basique.

À l'anode, il se forme des ions $\mathrm{H^+}$: la solution devient acide.

La solution devient bleue du côté de la cathode et jaune du côté de l'anode.

2.3.3 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'électrolyse.

On multiplie la demi-équation de la cathode par 2 pour échanger 4 électrons, puis on additionne :

$$6\,\mathrm{H_2O\,(l)} = \mathrm{O_2\,(g)} + 2\,\mathrm{H_2\,(g)} + 4\,\mathrm{H^+\,(aq)} + 4\,\mathrm{HO^-\,(aq)}$$

Les ions $\mathrm{H^+}$ et $\mathrm{HO^-}$ se recombinent en 4 molécules d'eau, que l'on simplifie avec celles du membre de gauche :

$2\,\mathrm{H_2O\,(l)} = \mathrm{O_2\,(g)} + 2\,\mathrm{H_2\,(g)}$

COMPRENDRE
C'est l'inverse de la réaction de fonctionnement de la pile à combustible (question 1.1) : l'électrolyse est une transformation forcée, rendue possible par l'énergie électrique du générateur.

2.3.4 L'électrolyse terminée, on mélange les deux solutions dans un bécher. Quelle sera théoriquement la teinte finale ? Justifier qualitativement à l'aide des quantités de matière.

Les deux électrodes sont traversées par la même quantité d'électrons. Pour 4 moles d'électrons échangées, il se forme 4 moles d'ions $\mathrm{H^+}$ à l'anode et 4 moles d'ions $\mathrm{HO^-}$ à la cathode : les deux ions sont produits en quantités égales.

Lors du mélange, ils réagissent totalement selon $\mathrm{H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l)}$, sans excès de l'un ni de l'autre. La solution redevient neutre, de pH proche de 7, valeur située dans la zone de virage de l'indicateur.

La solution obtenue reprend théoriquement la teinte verte initiale.

COMPRENDRE
Le dioxyde de carbone dissous rend l'eau distillée légèrement acide : le pH réel peut passer sous 6,0 et la solution tirer vers le jaune.