Elaboration du zinc par électrolyse

Bac S 2003 La Réunion (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 (Partie A) Quelles réactions peuvent se produire sur chaque électrode, sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ?

Données utiles couples $Zn^{2+}(aq)/Zn(s)$; $H^+(aq)/H_2(g)$; $O_2(g)/H_2O(l)$

À l'anode a lieu une oxydation. Le solvant, l'eau, y est oxydé :

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

À la cathode a lieu une réduction. Deux oxydants sont présents dans la solution, Zn^{2+} et H^+, d'où deux réactions envisageables :

$$Zn^{2+}(aq) + 2\,e^- = Zn(s) \qquad 2\,H^+(aq) + 2\,e^- = H_2(g)$$

Anode : oxydation de l'eau en O_2. Cathode : réduction de Zn^{2+} en Zn ou de H^+ en H_2.

MÉTHODE
Recenser les espèces présentes au départ : seul un réducteur présent peut être oxydé à l'anode, seul un oxydant présent peut être réduit à la cathode. Les ions sulfate sont écartés par l'énoncé.

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

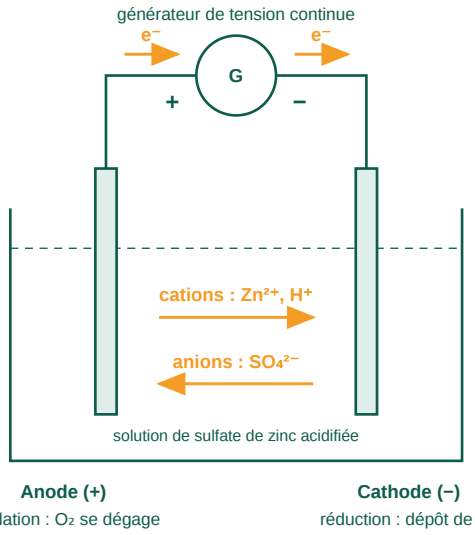
L'anode, siège de l'oxydation, est reliée à la borne $+$ du générateur ; la cathode, siège de la réduction, à la borne $-$.

Dans les fils, les électrons quittent l'anode, traversent le générateur et arrivent à la cathode.

Dans la solution, les cations (Zn^{2+}, H^+) migrent vers la cathode et les anions (SO_4^{2-}) vers l'anode.

Schéma ci-dessous : anode $(+)$, cathode $(-)$, électrons de l'anode vers la cathode par le circuit extérieur.

PIÈGE
Reprendre les signes d'une pile. Dans un électrolyseur, c'est le générateur qui impose le sens du courant : l'anode est reliée à sa borne positive. Seule la définition ne change pas : oxydation à l'anode, réduction à la cathode.



2 · Schéma de l'électrolyseur

3 (Partie A) En justifiant le choix des couples, vérifier que l'équation de la réaction globale est $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + H_2O\,(l) = Zn\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq)}$.

On observe un dépôt métallique sur une électrode et un dégagement gazeux sur l'autre seulement. Le gaz est le dioxygène formé à l'anode ; à la cathode il se dépose donc du zinc, sans dégagement de dihydrogène. Les couples mis en jeu sont $\mathrm{O_2/H_2O}$ et $\mathrm{Zn^{2+}/Zn}$.

Anode : $\mathrm{H_2O\,(l) = \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-}$ (demi-équation de la question 1 divisée par 2)

Cathode : $\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Zn\,(s)}$

Les deux demi-équations échangent 2 électrons ; on les additionne :

$\mathrm{Zn^{2+}\,(aq) + H_2O\,(l) = Zn\,(s) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq)}$: c'est l'équation proposée.

COMPRENDRE
Le nombre $\frac{1}{2}$ devant $\mathrm{O_2}$ est acceptable : une équation de réaction se lit en moles, et une demi-mole de dioxygène a un sens. Il n'y a jamais d'électron dans l'équation globale.

4 (Partie A) S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ? Quelle vérification théorique proposer ?

La transformation est forcée : elle n'a lieu que parce que le générateur fournit de l'énergie électrique et impose le sens de circulation des électrons. Sans lui, une solution acidifiée de sulfate de zinc ne donne ni zinc métallique ni dioxygène.

Vérification théorique : calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ et le comparer à la constante d'équilibre K de la réaction d'électrolyse. On trouverait $Q_{r,i} > K$: le sens spontané est le sens inverse de celui observé.

Transformation forcée par le générateur ; on le vérifie en montrant que $Q_{r,i} > K$.

COMPRENDRE
Lors d'une électrolyse, le système s'éloigne de l'état d'équilibre : Q_r évolue en s'écartant de K. C'est l'inverse d'une pile, où la transformation est spontanée et Q_r se rapproche de K.

5 (Partie A) Établir le tableau d'avancement correspondant à la réaction d'électrolyse.

On note n la quantité initiale d'ions zinc. L'eau, solvant, est en excès ; les ions $\mathrm{H^+}$ sont déjà très abondants puisque la solution est acidifiée.

État	$\mathrm{Zn^{2+}}$	$+\,\mathrm{H_2O}$	$=\,\mathrm{Zn}$	$+\,\frac{1}{2}\,\mathrm{O_2}$	$+\,2\,\mathrm{H^+}$
initial ($x = 0$)	n	excès	0	0	excès
en cours (x)	$n - x$	excès	x	$\frac{x}{2}$	excès
final (x_f)	$n - x_f$	excès	x_f	$\frac{x_f}{2}$	excès

Pour un avancement x (en mol) : $n(\mathrm{Zn}) = x$ et $n(\mathrm{O_2}) = \frac{x}{2}$.

PIÈGE
Écrire x dans la colonne du dioxygène. Le nombre stœchiométrique $\frac{1}{2}$ donne $\frac{x}{2}$: il se forme deux fois moins de dioxygène que de zinc, en quantité de matière.

1 (Partie B) Quelle est la relation entre l'avancement x de la réaction et la quantité d'électricité Q transportée dans l'électrolyseur ?

D'après la demi-équation $\mathrm{Zn^{2+} + 2\,e^- = Zn}$, la formation de x mol de zinc nécessite $n(\mathrm{e^-}) = 2x$ mol d'électrons.

Une mole d'électrons transporte la charge F (un faraday), donc $Q = n(\mathrm{e^-}) \times F$.

$Q = 2\,x\,F$

MÉTHODE
Le nombre d'électrons échangés ne se lit pas dans l'équation globale mais dans les demi-équations : ici 2 électrons chaque fois que la réaction « a lieu une fois ».

2 (Partie B) Quel est l'ordre de grandeur de la masse de zinc produite par une cellule en 2 jours ?

Données utiles $I = 80\ \text{kA}$; $\Delta t = 48\ \text{h}$; $M(\text{Zn}) \approx 65\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F \approx 10^5\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $65 \times 8 \times 36 \times 48 \approx 9 \times 10^5$; $Q = 2xF$ (question précédente)

La quantité d'électricité vaut aussi $Q = I\,\Delta t$, donc $x = \dfrac{I\,\Delta t}{2F}$.

D'après le tableau d'avancement, $n(\text{Zn}) = x$, d'où :

$$m(\text{Zn}) = x\,M(\text{Zn}) = \frac{I\,\Delta t\,M(\text{Zn})}{2F}$$

Avec $I = 8 \times 10^4$ A et $\Delta t = 48 \times 36 \times 10^2$ s :

$$m(\text{Zn}) = \frac{8 \times 10^4 \times 48 \times 36 \times 10^2 \times 65}{2 \times 10^5} = \frac{9 \times 10^5 \times 10^6}{2 \times 10^5} = 4{,}5 \times 10^6\ \text{g}$$

$m(\text{Zn}) \approx 4{,}5 \times 10^6$ g, soit environ 4,5 tonnes : ordre de grandeur 10^6 g.

PIÈGE
Laisser l'intensité en kA ou la durée en heures. La relation $Q = I\,\Delta t$ exige des ampères et des secondes : $48\ \text{h} = 48 \times 3600\ \text{s}$.

COMPRENDRE
Sans calculatrice, on regroupe les facteurs pour faire apparaître les produits fournis en fin d'énoncé. Avec des données arrondies (F, M), le résultat n'est fiable qu'à un chiffre significatif : seul l'ordre de grandeur est demandé.

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

Le calcul suppose que tous les électrons débités servent à réduire les ions Zn^{2+}. Or la solution est acide : une partie des électrons réduit les ions H^+ en dihydrogène à la cathode (réaction envisagée à la question A.1). Ces électrons sont perdus pour le dépôt de zinc.

De plus, 80 kA est l'intensité maximale (« peut atteindre ») : si l'intensité est plus faible pendant une partie des 48 h, la quantité d'électricité réelle est inférieure à celle calculée.

Une réaction concurrente (réduction de H^+ en H_2) consomme une partie des électrons, et l'intensité n'est pas toujours maximale.

4 (Partie B) Le rendement de la réaction produisant le dioxygène est de 80 %. Donner la relation entre l'avancement x et le volume v de dioxygène récupéré, puis l'ordre de grandeur de v.

Données utiles $V_m = 24\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$; rendement $\eta = 0{,}80$; $8 \times 48 \times 36 \approx 1{,}4 \times 10^4$; $x = \dfrac{I\,\Delta t}{2F}$ (question précédente B.2)

D'après le tableau d'avancement, la quantité de dioxygène attendue est $\dfrac{x}{2}$, soit un volume $\dfrac{x}{2}V_m$. Avec un rendement η, on n'en récupère que la fraction η :

$$v = \eta\,\frac{x}{2}\,V_m$$

Calcul de l'avancement :

$$x = \frac{I\,\Delta t}{2F} = \frac{8 \times 10^4 \times 48 \times 36 \times 10^2}{2 \times 10^5} = \frac{1{,}4 \times 10^4 \times 10^6}{2 \times 10^5} = 7 \times 10^4\ \text{mol}$$

Volume récupéré :

$$v = 0{,}80 \times \frac{7 \times 10^4}{2} \times 24 = 2{,}8 \times 10^4 \times 24 \approx 6{,}7 \times 10^5\ \text{L}$$

$v = \eta\,\dfrac{x}{2}\,V_m \approx 7 \times 10^5$ L (environ $700\ \text{m}^3$) : ordre de grandeur 10^6 L.

PIÈGE
Diviser par le rendement au lieu de multiplier : on récupère moins de gaz que prévu, donc v est inférieur au volume théorique. Ne pas oublier non plus le facteur $\frac{1}{2}$ du dioxygène.

COMPRENDRE
$6{,}7 \times 10^5$ est plus proche de 10^6 que de 10^5 : l'ordre de grandeur est la puissance de dix la plus proche de la valeur.