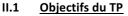
Préparation des Olympiades de la Chimie

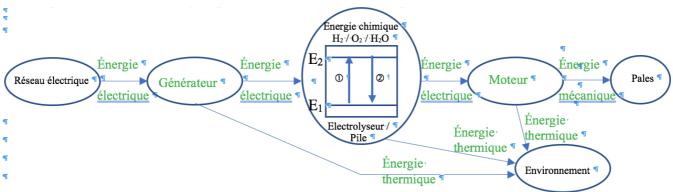
2018-2019

Chimie et Energie

TP: Electrolyse et Pile à combustible

CORRECTION





Pile à combustible PEMFC		Pile à combustible du TP	
Electrodes en platine		Lavettes en inox	
Electrolyte	Rôle de séparation des électrodes	Papier filtre	
(membrane en Nafion)	Rôle de conduction des ions	Solution de sulfate de sodium	

11.2 Production de dihydrogène et dioxygène par électrolyse de l'eau

Questions de l'Annexe 6 (distribué à la fin de la partie II. Electrolyse)

🖎 Qu'avez-vous observé à l'électrode reliée à la borne positive du générateur ? (couleurs, effervescence ?) Et à l'électrode reliée à la borne négative ?

Effervescence des deux côtés

- borne + : la solution est jaune
- borne -: la solution est bleue

🗻 En déduire des informations concernant les produits/réactifs des réactions ayant lieu à la surface de chacune des électrodes.

Effervescence => production de gaz

- borne + : BBT jaune donc le pH diminue => production d'ion hydrogène (H⁺)
- borne : BBT bleu donc le pH augmente => consommation d'ions H⁺

≥ Ecrire les demi-équations correspondant aux deux électrodes, sachant que les couples mis en jeu sont les suivants :

O_2 (g)/ H_2O (I) et H^+ (aq) / H_2 (g)

 $2 H_2O_{(I)} = O_{2(g)} + 4 H_{(aq)}^+ + 4 e^{-1}$ borne +: borne -: $2 H_{(aq)}^{+} + 2 e^{-} = H_{2(g)}$

≥ Quelle lavette est une anode, quelle lavette est une cathode?

 $\underline{\text{Anode}}$: oxydation: $2 \text{ H}_2\text{O}_{(1)} = \text{O}_{2(g)} + 4 \text{ H}^+_{(aq)} + 4 \text{ e}^-$: production de gaz et de H^+ , le pH diminue donc c'est la lavette reliée à la

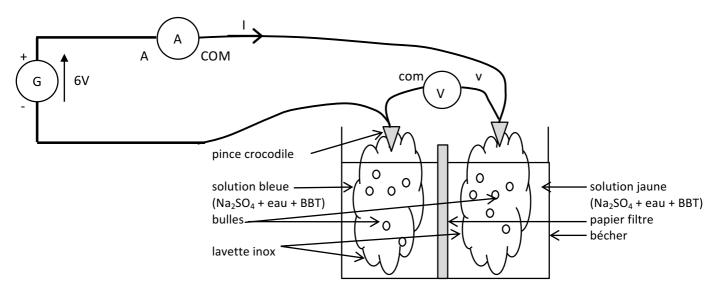
<u>Cathode</u>: réduction: x2 ($2 H_{(aq)}^{\dagger} + 2 e^{-} = H_{2(g)}$): production de gaz et consommation de $H_{(aq)}^{\dagger}$, le pH augmente donc c'est la lavette reliée à la borne - du générateur

Retrouver l'équation globale de l'électrolyse en combinant ces deux demi-équations.

On retrouve l'équation-bilan : $2 H_2O_{(I)} = O_{2(g)} + 2 H_{2(g)}$

≥ Quel est l'intérêt de lavettes par rapport à des plaques ou des tiges métalliques ? Les interstices permettent de piéger les bulles de gaz.

> Faire un schéma légendé de l'expérience lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement.



> Proposer des améliorations au protocole proposé.

Utiliser des électrodes au maillage plus fin pour mieux piéger les gaz. Utiliser des cellules étanches et résistantes à la pression pour éviter l'échappement des gaz

II.3 Pile à combustible

En vous aidant des documents donnés en annexes, proposer un protocole permettant de déterminer expérimentalement ces grandeurs physiques.

Pour déterminer la f.e.m., on place un voltmètre aux bornes aux bornes de la pile.

f.e.m = 1,55 V

Pour déterminer le rendement :

1) il faut calculer l'énergie reçue au cours de l'électrolyse.

 E_{recue} = U.I. Δt (car U et I sont constante) U en V, I en A et Δt en s On mesure I = 0,78 A et Δt = 5 min E_{recue} = 5,1 x 0,78 x (5 x 60) = 1,2.10³ J

2) Il faut calculer l'énergie que peut fournir la pile.

On réalise le branchement de la pile en série avec un moteur ou une résistance de 12 Ω . On mesure alors la tension et l'intensité au cours du temps.

1ère méthode:

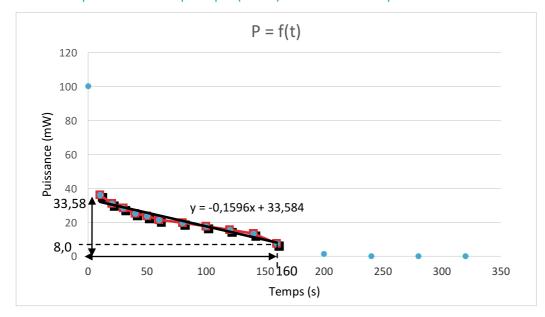
On calcule la moyenne de la tension et de l'intensité délivrées par la pile pendant toute la décharge.

$$U = 0,50 \text{ V}$$
; $I = 34 \text{ mA}$ et $\Delta t = 240 \text{ s}$
 $E_{fournie} = U.I. \Delta t = 4,1 \text{ J}$

$$\mathbf{r} = \frac{E_{fournie}}{E_{recue}} = (4.1 / 1.2.10^3) = 0.34 \%$$

2^{ème} méthode:

On trace la puissance fournie par la pile (P = U.I) en fonction du temps.



U (V)	I (mA)	t (s)
1,55	64,8	0
0,74	49	10
0,69	45	20
0,66	43	30
0,63	40	40
0,61	39	50
0,58	37	60
0,55	36	80
0,52	34	100
0,49	32	120
0,46	29	140
0,34	22	160
0,15	10	200
0,05	3	240
0,03	2	280
0,02	1,1	320

Cette puissance n'étant pas constante (elle diminue au cours de l'expérience)

On sait que E = P X Δt donc on détermine l'énergie fournie en calculant l'aire sous la courbe représentative de P = f(t).

Calculs:

Puissance à t = 160 s: $-0,1596 \times 160 + 33,584 = 8,0 \text{ mW}$ Puissance à t = 0 s: $-0,1596 \times 0 + 33,584 = 33,58 \text{ mW}$

On calcule : $E_{fournie} = (8.0 \times 160) + ((33.58 - 8.0) \times 160) / 2 = 3328 \text{ mJ} = 3.3 \text{ J}$

(aire du rectangle de 0 à 8 mW et de 0 à 160 s)

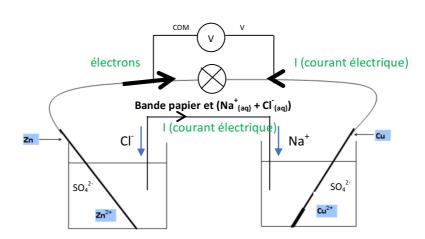
(aire du triangle de 8 mW à 33,58 mW et de 0 à 160 s)

Le rendement en pourcent est alors : $\mathbf{r} = \frac{E_{fournie}}{E_{reçue}} = (3,3 / 1,2.10^3) = 0,28 \%$

On obtient un rendement très faible. Ceci est dû, entre autres :

- à l'échappement des gaz
- aux pertes par effet Joule lors de la charge (électrolyse)

Annexe 3 : La pile Daniell



1- Sur ce schéma représenter le sens conventionnel du courant électrique ainsi que le sens de déplacement des porteurs de charge (électrons et ions).

La tension mesurée par le voltmètre est positive avec la borne V du voltmètre du côté de l'électrode en cuivre donc le cuivre est la borne positive.

Dans le fil et la lampe, les électrons vont du Zn vers Cu, le sens du courant est donc de Cu vers Zn.

Dans les solutions et dans le pont salin, les cations (ions positifs comme Na[†]) circulent dans le sens du courant électrique donc de Zn vers Cu (le courant forme une boucle) et les anions (ions négatifs comme Cl⁻) circulent dans le sens contraire du courant électrique donc de Cu vers Zn.

Remarque:

Ces déplacements d'ions permettent de conserver l'électroneutralité des solutions puisque les ions Na[†] se déplacent vers l'électrode de cuivre où des ions Cu²⁺ sont consommés et les ions Cl⁻ se déplacent vers l'électrode de zinc où des ions Zn²⁺ sont

2- Choisir parmi les demi-équations suivantes celles qui ont lieu aux électrodes :

$$C_{11}^{2+} + 2e^{-} = C_{11}$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$
 $Cu = Cu^{2+} + 2e^{-}$ $Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn$ $Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$

$$Zn^{2+} + 2 e^{-} = Zn$$

$$Zn = Zn^{2+} + 2e$$

Les électrons arrivent vers le cuivre et y sont consommés : Cu²⁺ + 2 e⁻ = Cu Les électrons quittent le zinc où ils sont produits : $Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$

3- Identifier l'anode et la cathode.

L'anode est l'électrode sur laquelle a lieu l'oxydation (ici le Zinc, borne négative)

La cathode est l'électrode sur laquelle a lieu la réduction (ici le Cuivre, borne positive)

4- Quel est l'intérêt du pont salin?

Le pont salin permet :

- la circulation des ions pour permettre le passage du courant électrique (circuit fermé).
- de conserver l'électroneutralité des solutions.

La pile Leclanché (pile saline)

Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'anode, sachant que le couple mis en jeu est $Zn^{2+}_{(a\alpha)}/Zn_{(s)}$.

Anode: Oxydation $Zn_{(s)} = Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^{-1}$

🕿 Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu à la cathode, sachant que le couple mis en jeu est MnO_{2(s)/}MnO(OH)_(s) et que des ions hydrogène font partie de cette demi-équation.

Cathode: réduction

$$MnO_{2(s)} + H^{+}_{(aq)} + e^{-} = MnO(OH)_{(s)}$$

Annexe 4 : Calcul d'énergie molaire de réaction (Pour les plus rapides)

 \geq Calculer l'énergie molaire de la réaction suivante : 2 H₂O_(g) \rightarrow 2 H_{2 (g)} + O_{2 (g)}

$$\Delta E (g) = 4 D(O-H) - 2 D (H-H) - D(O=O)$$

$$\Delta E$$
 (g) = 4 x 462 - 2x 432 - 493

$$\Delta E(g) = 491 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
. Il faut donc fournir 491 kJ.mol⁻¹ pour réaliser cette réaction.

≥ Calculer alors l'énergie molaire de la réaction suivante : 2 H₂O (I) → 2 H_{2 (g)} + O_{2 (g)}

On peut découper la réaction en deux sous-réactions :

$$2~H_2O_{\,(g)} \rightarrow 2~H_2O_{\,(I)} \rightarrow 2~H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$$

$$\Delta E (I) = 2 \times L_{vap} \times M(H_2O) + \Delta E (g)$$

avec M(H₂O) en kg.mol⁻¹ pour ajouter deux grandeurs dans la même unité.

 $\Delta E (I) = 2 \times 2438 \times 0,018 + 491$

 $\Delta E (I) = 579 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Il faut donc fournir 579 kJ.mol⁻¹ pour réaliser cette réaction.