

N° : 37004

CHIMIE

Série S



Thème : Piles et électrolyses

Fiche 4 : Piles et électrolyses

► Exercice n°1

On réalise une pile avec les couples $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Ni}_{(\text{s})}$ et $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}$. La lame de nickel trempe dans 150 mL d'une solution où 2,00 g de sulfate de nickel (NiSO_4) ont été dissous et la lame d'aluminium trempe dans 150 mL d'une solution où 2,00 g de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ont été dissous. Le pont salin est constitué de sulfate de sodium.

1) Faire un dessin de cette pile.

2) Montrer que l'équation $3 \text{Ni}_{(\text{s})} + 2 \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} = 3 \text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Al}_{(\text{s})}$ peut rendre compte de la transformation de la pile. La constante d'équilibre associée à cette équation est $K = 10^{-143}$.

3) Calculer le quotient de réaction initial ; en déduire le sens d'évolution spontanée de la pile vis-à-vis de l'équation ci-dessus.

4) Déterminer anode et cathode.

5) Donner la polarité de la pile en justifiant.

6) Déterminer le sens du courant électrique et le sens de déplacement des porteurs de charge dans la pile et hors de la pile.

► Exercice n°2

On réalise une pile avec les couples $\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

A l'état initial $[\text{Cu}^{2+}]_i = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Au}^{3+}]_i = 3,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La constante d'équilibre associée à l'équation écrite dans le sens direct est $K = 10^{108}$. Un ampèremètre indique que le courant électrique circule de la demi pile à l'or vers la demi pile au cuivre.

1) Déterminer le sens de déplacement des porteurs de charge.

2) Donner les réactions aux électrodes et de fonctionnement de la pile dans le sens direct. Identifier anode et cathode.

3) Confirmer tout ceci en calculant le quotient de réaction initial.

► Exercice n°3

On considère une pile saline de f-é-m 1,5 V, qui peut être schématisée par : $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} | \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- | \text{MnO}(\text{OH}) | \text{MnO}_2 | \text{C}$

Le pont ionique est constitué de chlorure d'ammonium. Le carbone est une tige en graphite qui permet de réaliser le contact électrique avec la poudre de dioxyde de manganèse. Il ne participe pas aux réactions.

1) Identifier les couples qui constituent la pile et donner les réactions aux électrodes et de fonctionnement.

2) La quantité d'électricité maximale débitée par cette pile est de 30 A.h. Calculer les masses minimales initiales de zinc et de dioxyde de manganèse.

3) Quelle est la durée de fonctionnement de cette pile si elle débite un courant de 0,50 A ?

4) D'où proviennent les ions oxonium nécessaire à la transformation ?

► Exercice n°4

On réalise simultanément l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$) dans un premier tube en U et celle d'une solution de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) dans un deuxième tube en U. Les électrodes sont en graphite et inattaquables. Les ions sulfate ne se transforment pas.

N° : 37004

CHIMIE

Série S

- 1) Faire le bilan des espèces qui peuvent se transformer dans chaque cas. L'ion bromure appartient au couple oxydant réducteur $\text{Br}_{2(\text{aq})}/\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$. Une solution de dibrome (eau de brome) est de couleur brune. Le cuivre est un métal de couleur orange-rosé. Dans les deux électrolyses, on observe un dépôt métallique orange-rosé à la même borne. A l'autre borne, la solution devient brune pour le premier tube et un dégagement gazeux a lieu dans le deuxième tube.
- 2) Donner la nature des électrodes, les réactions qui s'y déroulent, leur polarité et la réaction de l'électrolyse dans les deux cas.
- 3) Calculer la masse du dépôt orange-rosé obtenu au bout de 30 min sous un courant de 0,40 A. On donne la masse molaire du cuivre $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

► Exercice n°5

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium qui produit du dihydrogène à une borne et du dichlore à l'autre borne.

- 1) Donner les couples oxydant réducteur qui interviennent, les réactions aux électrodes, leur polarité et leur nature.
- 2) Donner l'équation de l'électrolyse.
- 3) Sachant qu'en une heure, il se forme 2 m^3 de dichlore, quelle est l'intensité du courant électrique qui réalise l'électrolyse ? Le volume molaire du gaz parfait est $V_m = 24,8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 4) Calculer la masse de sel consommé par heure.
- 5) Pourquoi dit-on qu'à la cathode la solution se transforme en solution d'hydroxyde de sodium ?

► Exercice n°6

Lors de la décharge d'un accumulateur au plomb d'une automobile, on observe à l'anode $\text{Pb}_{(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} = \text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2 \text{ e}^{-}$ et à la cathode $\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} + 4 \text{ H}^{+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^{-} = \text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

- 1) Donner l'équation de la charge de l'accumulateur, l'équation à chaque électrode, leur nature et leur polarité. Sur un accumulateur, une polarité est indiquée à chaque borne, à quoi correspond-elle ?
- 2) Après une décharge complète et accidentelle de l'accumulateur, celui-ci peut être rechargé à l'aide d'un autre accumulateur d'une automobile dont le moteur fonctionne. Justifier qu'il faille brancher les bornes de même signe ensembles.
- 3) La masse de plomb dans la batterie rechargée est de 500 g, sa f-é-m est de 12 V. Si les deux lampes de feux de croisement ont été oubliées allumées, au bout de combien de temps la batterie est-elle déchargée (le courant et la f-é-m sont supposés constants) ? La puissance d'une lampe est de 55 W.

► Exercice n°7

Un dispositif de contrôle industriel d'une concentration molaire

Annales zéro du ministère

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

On réalise la pile schématisée ci-dessous en reliant par un pont salin deux compartiments contenant chacun une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II) dans laquelle se trouve plongée une lame de cuivre. Les concentrations molaires en ions cuivre (II) dans les deux compartiments pourront prendre des valeurs égales ou différentes dans la suite de l'exercice.

N° : 37004

CHIMIE

Série S

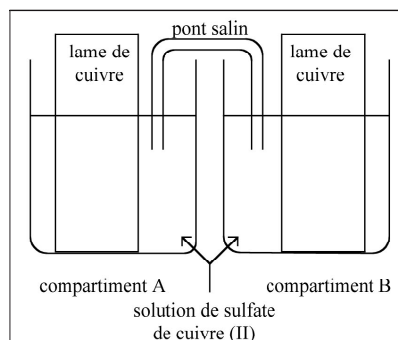


fig. 2.6

1) Ecrire la demi équation électronique associée au couple $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

2) On réalise un circuit série comprenant la pile, un conducteur ohmique, un ampèremètre et un interrupteur, comme le montre le schéma ci-dessous.

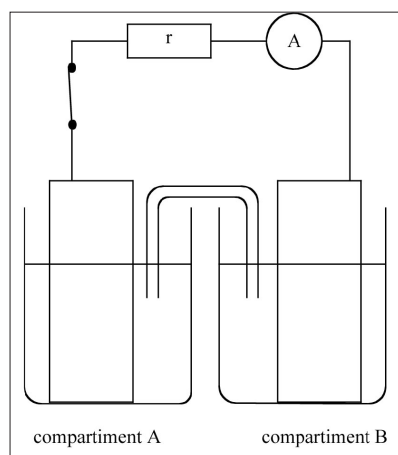


fig. 2.7

Au cours d'une première expérience, on choisit : $[\text{Cu}^{2+}]_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_B = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En fermant l'interrupteur, on constate le passage d'un courant électrique, l'apparition d'un dépôt de cuivre sur la lame du compartiment B et, dans le compartiment A, l'augmentation progressive de la coloration de la solution. Au cours d'une seconde expérience faite avec le même montage on choisit : $[\text{Cu}^{2+}]_A = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En fermant l'interrupteur, on ne constate aucune circulation de courant dans l'ampèremètre, ni aucune modification du système chimique. Utiliser les notations $\text{Cu}_{(\text{s})A}$, $\text{Cu}_{(\text{s})B}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})A}$ et $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})B}$ pour distinguer la provenance des espèces.

- Ecrire, pour chaque compartiment, l'équation de la réaction à l'électrode.
- Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique globale qui se déroule lorsque le courant circule.
- Calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ associé à cette équation au moment où on ferme l'interrupteur :
 - dans la première expérience ;
 - dans la seconde expérience.
- Que peut-on dire de l'état du système chimique dans la deuxième expérience, sachant que les réactions susceptibles de se produire sont rapides ?
- En utilisant la question précédente, montrer qu'il est possible de connaître la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction.
- Dans la première expérience, montrer que la comparaison de $Q_{r,i}$ avec K pouvait permettre de prévoir la transformation chimique dans chacun des compartiments.

3) Certaines opérations d'électrometallurgie nécessitent que la concentration en ions métalliques des cuves soit maintenue quasiment constante. Le dispositif qui vient d'être étudié appelé « pile de concentration » est ici utilisé pour contrôler la concentration des ions cuivre (II) dans le compartiment A où se déroule une opération industrielle de traitement chimique. Au

N° : 37004

CHIMIE

Série S

début de l'opération, les deux compartiments A et B de la pile contiennent la même solution d'ions cuivre (II), le contrôle s'effectue avec un voltmètre placé aux bornes de la pile. Celui-ci indique une tension nulle au départ. Le compartiment A est utilisé pour une opération industrielle qui modifie la concentration des ions cuivre (II) tandis que le compartiment B reste isolé du processus et ne subit aucune modification. Au bout de quelques heures de fonctionnement, on mesure une tension de 10 mV entre les deux lames de cuivre, la lame du compartiment B constituant le pôle négatif de la pile.

En déduire si, au moment où il effectue cette mesure de contrôle, l'ingénieur responsable du dispositif devra demander de diluer la solution du compartiment A ou au contraire d'y ajouter du sulfate de cuivre (II), afin de ramener la concentration en ion cuivre (II) à la valeur initiale.

► Exercice n°8

Elaboration du zinc par électrolyse

La Réunion, Juin 2003

L'usage de la calculatrice n'est pas autorisé.

Données et approximations pour les calculs :

Masse molaire du zinc $65,4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse volumique du zinc $7,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \approx 7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Constante de Faraday $9,65\cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \approx 10^5 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

$65 \times 8 \times 36 \times 48 \approx 9\cdot 10^5$ et $8 \times 48 \times 36 = 14\cdot 10^3$

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. Etude 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 : $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Zn}_{(\text{s})}$, $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

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

4) S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ? Quelle vérification théorique proposeriez-vous ?

5) Etablir 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 deux jours ?

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 est de $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Donner la relation entre l'avancement x et le volume v de dioxygène récupéré. Quel est l'ordre de grandeur de v ?