



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

TD 15 – Électrochimie

Conversion d'énergie électro-chimique

- Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- Difficulté technique et calculatoire ;
- Exercice important.

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés



Révisions de PTSI

Exercice 1 : Pile argent-zinc

[1 | 2]

On s'intéresse à la pile schématisée par $\text{Ag}_{(s)}|\text{Ag}^+(c)|\text{Zn}^{2+}(c')|\text{Zn}_{(s)}$ avec $c = 0,18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le compartiment de gauche a un volume $V = 100 \text{ mL}$, celui de droite un volume $V' = 250 \text{ mL}$.

Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$

- 1 - Déterminer la f.é.m. de la pile. Identifier alors l'anode et la cathode.
- 2 - Écrire les réactions électrochimiques aux électrodes puis la réaction de fonctionnement qui se produit lorsque la pile débite.
- 3 - Schématiser le déplacement des porteurs de charge dans chaque partie de la pile lorsqu'elle débite du courant.
- 4 - Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle est usée. Quelle quantité d'électricité, en coulombs, a-t-elle débité ?

Exercice 2 : Accumulateur lithium métal

[oral banque PT | 2 | 1]

On étudie ici l'accumulateur lithium-oxyde de manganèse, qui représente environ 80 % du marché des batteries au lithium. La première électrode est en dioxyde de manganèse MnO_2 , la deuxième en lithium Li. Ces deux électrodes baignent dans un électrolyte organique contenant des ions Li^+ .

Données :

- ▷ Numéro atomique du lithium : $Z = 3$;
- ▷ Masse molaire du lithium : $M = 5,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Potentiels standard : $E_1^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}_{(s)}) = -3,03 \text{ V}$ et $E_2^\circ(\text{MnO}_{2(s)}/\text{LiMnO}_{2(s)}) = 0,65 \text{ V}$.

- 1 - Donner la configuration électronique du lithium. Indiquer sa position dans le tableau périodique. Pourquoi choisir un électrolyte organique plutôt que de l'eau ?
- 2 - Écrire les réactions aux électrodes lorsque l'accumulateur fonctionne en générateur, ainsi que la réaction globale de fonctionnement.
- 3 - La pile contient elle un pont salin ou équivalent ? Pourquoi ?
- 4 - Déterminer la force électromotrice de la pile.
- 5 - Déterminer la capacité C de la pile en $\text{A} \cdot \text{h}$ pour une masse initiale de 2 g de lithium.

Exercice 3 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation

[2 | 2]

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO^+ par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction.

Données : potentiels standards des couples Cu^+/Cu $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$.

- 1 - Montrer à partir de diagrammes de stabilité que l'ion Cu^+ est instable. Pour simplifier, on prendra $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ comme concentration frontière. Qu'observe-t-on ?

Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $\text{CuI}_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

- 2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$.
- 3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ en notant leurs potentiels standards E_3°

et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de pK_s et E_1° , et de même E_4° en fonction de pK_s et E_2° . Calculer les valeurs numériques.

4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

Exercice

Exercice 4 : Purification du nickel

[💡 2 | ✂ 1 | ⊗]

On dispose d'une barre de nickel contenant des impuretés de cuivre et de cadmium, que l'on souhaite éliminer par électrolyse. L'anode est la barre de nickel à purifier. La cathode est une électrode de nickel déjà purifiée. Le tout est plongé dans une solution de sulfate de sodium.

Données : $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

1 - Le nickel est sur la 4^e ligne et la 10^e colonne de la classification périodique. À quels degrés d'oxydation peut-on s'attendre ?

2 - Faire un schéma du montage indiquant notamment le déplacement des électrons. Quel est le rôle du sulfate de sodium ?

3 - En supposant que tous les couples concernés constituent des systèmes rapides, tracer les courbes intensité-potentiel pour chacune des électrodes. Identifier les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode.

4 - Comment choisir la tension aux bornes du générateur ?

5 - Déterminer graphiquement le courant dans le montage et le potentiel de chaque électrode.

Annales de concours

Exercice 5 : Raffinage du cuivre métallique

[écrit PT 2017 | 💡 2 | ✂ 1 | ⊗]

Le cuivre obtenu à partir des minerais contient des impuretés métalliques : fer, zinc et argent. Il faut alors le raffiner, c'est-à-dire éliminer ces impuretés.

On place un échantillon de cuivre impur dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre acidifiée. Ce échantillon constitue une électrode ① de potentiel E_1 . L'autre électrode ② de potentiel E_2 est constituée de cuivre déjà purifié. On impose alors une différence de potentiel $U = E_1 - E_2$ ($|U| < 0,4 \text{ V}$).

Il apparaît un courant électrique volumique de densité $|j|$ de l'ordre de $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. En imposant cette tension U , le cuivre et certain(s) autre(s) métal(aux) de l'électrode ① sont oxydé(s) et passent en solution. D'autre(s) métal(aux) tombent alors progressivement au fond de la cellule d'électrolyse sous forme métallique et forment des boues solides qui seront séchées et valorisées.

Données : masse molaire $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Couple	Potentiel standard à 298 K
$\text{Ag}_{(\text{aq})}^+/\text{Ag}_{(\text{s})}$	0,80 V
$\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$	0,34 V
$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44 V
$\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,76 V

1 - Reproduire la figure 1 et proposer sur celle-ci des équations pour les demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent. Donner également l'ordre de grandeur des potentiels à courant nul.

2 - La tension U est choisie de sorte que seul le cuivre se redépose sur l'électrode ②. L'électrode ① est-elle une anode ou une cathode ? Préciser le signe de U .

3 - À l'issue d'une telle opération, on cherche à récupérer et valoriser le fer, le zinc et l'argent qui étaient contenus dans l'électrode ①. Expliquer pour chacun des trois métaux si on le récupère sous forme métallique ou sous forme oxydée, et si on le récupère dans les boues solides de fond de cuve ou dans la solution électrolytique.

4 - Exprimer la masse maximale de cuivre que l'on peut récupérer par heure de fonctionnement et par mètre carré de surface d'électrode.

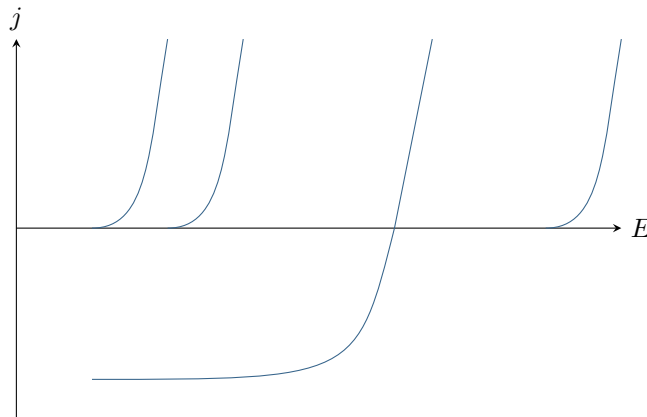


Figure 1 – Courbes intensité-potentiel.

Exercice 6 : Préparation du dichlore

[oral banque PT | 💡 1 | ⚡ 1]

Un moyen de production du dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ est l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

1 - Où trouve-t-on du chlorure de sodium dans la nature ?

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium de concentration $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un pH voisin de 7.

2 - Discuter de l'intérêt d'une électrolyse. Réaliser un schéma présentant le dispositif et précisant anode, cathode et sens de circulation des charges.

3 - Donner l'équation de la réaction d'électrolyse.

4 - En choisissant une électrode de graphite, on obtient une surtension de 2 V. Proposer une valeur pour la tension U de l'électrolyse.

5 - On observe un dégagement de H_2 . Ce dégagement est-il favorable ou défavorable à l'électrolyse ?

Données : $E^\circ(\text{Cl}_{2(\text{g})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}_{(\text{s})}) = -2,71 \text{ V}$

Exercice 7 : Production d'aluminium par électrolyse de l'alumine

[oral CCP PSI | 💡 3 | ⚡ 2]

L'aluminium peut être produit par électrolyse de l'alumine Al_2O_3 . Les deux électrodes sont en carbone, la tension d'électrolyse vaut $U = 4,2 \text{ V}$ et le courant est $I = 350\,000 \text{ A}$. Du CO_2 gazeux se forme à l'une des électrodes au cours de l'électrolyse. Le bain d'électrolyse est une solution non aqueuse dans laquelle se dissout l'alumine et qui ne joue aucun rôle dans les réactions.

Données : masses molaires $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Al}} = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - Le numéro atomique de l'aluminium est $Z = 13$. Donner sa configuration électronique. Quel est l'ion d'aluminium préférentiellement formé ?

2 - Déterminer le nombre d'oxydation de Al dans l'alumine. Dédurre des nombres d'oxydation les ions issus de l'alumine lorsqu'elle se dissout dans le bain d'électrolyse.

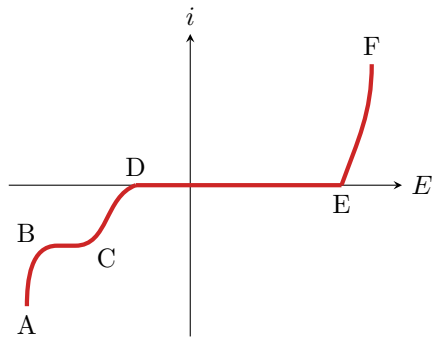
3 - Faire un schéma de l'électrolyse. Quelles réactions ont lieu aux électrodes ? En déduire l'équation bilan.

4 - Dessiner l'allure du diagramme intensité-potentiel et placer I et U . Augmenter U permet-il de produire davantage d'aluminium ? de le produire plus rapidement ?

5 - Quelle est la masse d'aluminium produite pour une tonne d'alumine ? Combien de temps cela nécessite-t-il ?

Exercice 8 : Nickelage du fer

[oral banque PT | 💡 2 | ⚡ 1 | ⚙️]



On souhaite recouvrir de nickel une pièce de fer. On la plonge ainsi qu'une électrode de platine dans une solution acide de sulfate de nickel ($\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{pH} = 5$) de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 - Décrire ce qui se passe sur chaque électrode.

2 - Quel serait, thermodynamiquement, la tension à appliquer entre les deux électrodes pour que l'électrolyse se produise ?

3 - En réalité, en plus de cette tension, il faut tenir compte d'une surtension anodique de $0,6 \text{ V}$, d'une surtension cathodique de $-0,1 \text{ V}$ et d'une surtension $U_r = 0,15 \text{ V}$. À quoi correspond U_r ? Que devient la tension totale U à appliquer ?

4 - Le courant est de $1,8 \text{ A}$. Déterminer la masse de nickel déposée au bout d'une heure.

5 - Identifier les branches AB, BC, CD et EF du diagramme ci-dessus.

Données :

▷ $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,26 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$.

▷ $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

▷ Faraday $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.