

EX 08

Les électrolyses

Données : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1})

Cu	Pb	Ag	Cl	Zn
63,5	207	108	35,5	65,4
Na	Ni	Fe	O	H
23,0	58,7	55,8	16	1

Couples OX/RED		Potentiel normal
Pouvoir oxydant croissant ↑		
PbO ₂ • Pb ²⁺		1,45 V
Cl ₂ • Cl ⁻		1,39 V
O ₂ • H ₂ O		1,23V
Br ₂ • Br		1,08V
Ag ⁺ • Ag		0,80 V
I ₂ • I ⁻		0,54 V
Cu ²⁺ • Cu		0,34V
H ⁺ • H ₂		0,00 V
Pb ²⁺ • Pb		- 0,13 V
Ni ²⁺ • Ni		- 0,23V
Zn ²⁺ • Zn		- 0,76 V
H ₂ O • H ₂ (milieu basique)		- 0,83 V
Na ⁺ • Na		- 2,71V
	Pouvoir réducteur croissant ↓	

EX1

On effectue l'électrolyse de l'iodure d'hydrogène (H^+ ; I^-). On observe un dégagement de dihydrogène sur une des électrodes et une coloration jaune, caractéristique du diiode au niveau de la seconde électrode.

1) Ecrire les équations de réactions qui ont lieu aux deux électrodes. Préciser à quelle borne du générateur elles ont lieu.

2) L'électrolyse observée est-elle celle qui était prévisible ? Justifier.

EX2

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$; $2 \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$) dans un tube en U.

Les électrodes sont en graphite et inattaquables.

1) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur et prévoir les réactions qui peuvent se produire à chacune des électrodes?

2) On observe un dépôt métallique orange-rosé sur une électrode. A l'autre borne, la solution devient brune.

2.1. Donner la nature des électrodes, les réactions qui s'y déroulent, et la réaction de l'électrolyse.

2.2. Déterminer la d.d.p. théorique minimale qu'il faut appliquer pour réaliser cette électrolyse.

2.3. Calculer la masse du dépôt orange-rosé obtenu au bout de **30 min** sous un courant de **0,40 A**.

EX3

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$; $2 \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$). Les électrodes sont inattaquables et les ions nitrate ne réagissent pas.

1) Il se forme un dépôt de plomb sur une électrode

1.1. Quelle est cette électrode ?

1.2. Ecrire l'équation de la réaction correspondant à ce dépôt

2) Sur l'autre électrode, se dégage un gaz qui ravive une allumette incandescente.

2.1. De quel gaz s'agit-il ? Sur quelle électrode se forme-t-il ?

2.2. Ecrire l'équation de la réaction correspondant à ce dégagement.

3) En déduire l'équation de la réaction globale ayant lieu au cours de cette électrolyse.

4) L'électrolyse dure **25 min** et l'intensité du courant est maintenue égale à **0,85 A**

4.1. Quelle est la quantité de plomb qui se dépose sur l'une des électrodes ? en déduire la masse de plomb déposé.

4.2. Déterminer le volume de gaz qui s'est formé sur l'autre électrode ; le volume molaire des gaz est pris à **25 L.mol⁻¹**

EX4

On désire réaliser un dépôt de nickel sur un objet en fer. Pour cela, on réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} ; SO_4^{2-}). L'objet à recouvrir constitue l'une des électrodes. L'autre électrode est inattaquable: on y observe un dégagement gazeux de dioxygène.

1) L'objet en fer doit-il constituer la cathode ou l'anode? Représenter sur un schéma les branchements à réaliser.

2) Écrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.

3) Quelle est la masse de nickel déposée sur l'objet en fer après **45 minutes** d'électrolyse sous une intensité de **1,8 A**?

4) Quelle est alors la masse de dioxygène produite?

EX5

Pour argenter un objet métallique, on le place dans une solution de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-) où il joue le rôle d'une des électrodes ; l'autre est en **argent**

1) Pourquoi appelle-t-on ce genre d'électrolyse « électrolyse à anode soluble » ?

2) L'objet doit-il constituer la cathode ou l'anode? Représenter sur un schéma les branchements à réaliser.

3) Écrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation bilan de l'électrolyse.

4) On souhaite déposer une masse égale à **3,00 g** d'argent sur l'objet. L'intensité du courant électrique utilisé pour l'électrolyse est de **650 mA**.

- Calculer la durée de l'électrolyse

EX6

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. 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) Quelles sont les réactions susceptibles de se produire sur chaque électrode sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ? Donner l'équation de la réaction d'électrolyse

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

3) S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ? Pourquoi ?

4) Quelle est l'ordre de grandeur de la masse de zinc produite par une cellule en deux jours ?

5) En fait, on obtient une quantité de zinc inférieure à celle attendue. Pourquoi ?

6) 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 L.mol⁻¹**.

- Quel est l'ordre de grandeur du volume de dioxygène qui se dégage ?

EX7

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (Na^+ ; Cl^-) sous une tension de **3,8 V** et une intensité de **45 kA**.

On observe un dégagement de dichlore à l'anode et un dégagement de dihydrogène à la cathode, et l'apparition d'ions OH^- (le milieu devient basique).

- 1)** Écrire l'équation de la réaction globale qui a lieu lors de cette électrolyse.
- 2)** Introduire les ions indifférents Na^+ dans l'équation précédente, afin de montrer qu'il se forme de la soude
- 3)** Calculer la masse de dichlore produite en **1 jour**
- 4)** Calculer la masse de dihydrogène produite en **1 jour**
- 5)** Quelles masses de chlorure de sodium et d'eau sont consommés quotidiennement ?

EX8

Un accumulateur au plomb (batterie de voiture) peut être schématisé par une électrode de plomb **Pb** et une électrode inerte recouverte de dioxyde de plomb **PbO₂** plongées dans une même solution contenant de l'acide sulfurique et du sulfate de plomb (Pb^{2+} ; SO_4^{2-}).

- 1)**
 - 1.1.** Écrire les deux demi-équations électroniques ainsi que la réaction naturelle de la pile.
 - 1.2.** Sachant qu'on est en solution aqueuse et en milieu acide, montrer que PbO_2 et Pb sont consommés par des réactions parasites même lorsque l'accumulateur est en circuit ouvert.
- 2)** Cette batterie a une capacité de **133 A.h**
 - 2.1.** Quelle masse minimum de dioxyde de plomb doit-elle contenir ?
 - 2.2.** Quelle masse minimum de plomb doit-elle contenir ?
 - 2.3.** Le moteur de la voiture est éteint, mais deux lampes de feux de croisement ont été oubliées allumées.

Les deux lampes (de **50 W** chacune) sont alors alimentées par la batterie délivrant une tension de **12 V**.

- Au bout de combien de temps la batterie se décharge-t-elle ?

3) Après une décharge complète et accidentelle de la batterie, celle-ci peut être rechargée à l'aide d'un autre accumulateur d'une automobile dont le moteur fonctionne.

- Donner l'équation de la réaction chimique se déroulant dans la batterie lorsqu'elle se recharge