


**Exercices du chapitre Chimie 11 : Transformations forcées****Applications directes****Réaliser une transformation forcée** (§ 1 du cours) **1. Étudier un système électrochimique**

1. Écrire, avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le cuivre, l'équation de la réaction entre le cuivre et le dichlore en solution. À 25 °C, la constante d'équilibre associée vaut :  $K = 3,9 \times 10^{35}$

2. On prépare une solution S en mélangeant 10 mL d'une solution d'eau de dichlore  $\text{Cl}_2(\text{aq})$  à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 90 mL d'une solution de chlorure de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ , à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On introduit 50 mL de S dans un tube en U contenant dans une de ses branches une petite lame de cuivre et dans l'autre une électrode en graphite. Comment ce système va-t-il évoluer spontanément ?

3. On introduit le reste de la solution S dans un autre tube en U dont on a relié les électrodes de graphite et de cuivre par un ampèremètre. Un courant traverse cet ampèremètre ; des ions cuivre (II) sont formés au voisinage de l'électrode de cuivre et du dichlore est consommé au voisinage de celle de graphite.

a. Écrire l'équation de la réaction se produisant à l'électrode de cuivre. Quelle est sa nature ?

b. Écrire l'équation de la réaction se produisant à l'électrode de graphite. Quelle est sa nature ?

c. Quel est le sens de déplacement des électrons dans l'ampèremètre ? En déduire le sens du courant et préciser dans quel sens l'ampèremètre a été branché, s'il a indiqué une valeur positive lors de cette expérience.

4. On relie les deux électrodes par un générateur de tension continue branché en série avec l'ampèremètre de façon que celui-ci soit traversé par un courant de sens inverse à celui observé en 3.

Quel est alors le sens d'évolution du système considéré ? Justifier.

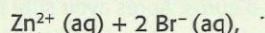
**Données :** le solvant et l'électrode de graphite n'interviennent pas. Couples oxydant / réducteur :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  ;  $\text{Cl}_2(\text{aq}) / \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ .

**2. Étudier la nature d'une transformation**

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre le zinc et le dibrome en solution avec un nombre stœchiométrique égal à 1 pour le zinc.

À 25 °C, la constante d'équilibre associée vaut  $K = 2,4 \times 10^{62}$ .

2. On dispose d'une solution S de bromure de zinc(II) :



à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en dibrome  $\text{Br}_2(\text{aq})$ .

On l'introduit dans un tube en U contenant dans une de ses branches une petite lame de zinc et dans l'autre une électrode en graphite.

On relie ces deux électrodes par un ampèremètre branché en série avec un générateur de tension continue imposant une tension telle que l'ampèremètre soit traversé par un courant allant de l'électrode de zinc vers l'électrode de graphite.

On observe alors un jaunissement marqué de la solution au voisinage de l'électrode de graphite ; une pesée de l'électrode de zinc avant et après l'expérience montre qu'un dépôt s'est formé à sa surface.

a. Quelle est la nature de la réaction qui se produit à l'électrode de zinc ? Écrire son équation.

b. Quelle est la nature de la réaction qui se produit à l'électrode de graphite ? Écrire son équation.

c. Quel est le sens d'évolution du système considéré ? Justifier.

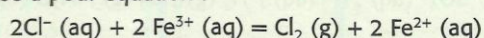
**Données :** le solvant et le graphite n'interviennent pas ; couples oxydant / réducteur :  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$  ;  $\text{Br}_2(\text{aq}) / \text{Br}^{-}(\text{aq})$ .

**Connaître le principe d'une électrolyse**

(§ 2 du cours)

**3. Utiliser un volume de gaz formé**

On électrolyse pendant 25 min une solution de chlorure de fer (III),  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$ , acidifiée à l'acide chlorhydrique avec un courant continu dont l'intensité  $I$  est maintenue constante. La réaction d'électrolyse a pour équation :



1. Écrire les équations des réactions aux électrodes.

2. Le volume de dichlore dégagé vaut  $V(\text{Cl}_2) = 62 \text{ mL}$ . Déterminer  $I$ .  
**Données :**  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**4. Déterminer la masse d'un produit formé**


On réalise l'électrolyse d'une solution de nitrate de plomb (II),  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^{-}(\text{aq})$ , en reliant la borne positive d'un générateur de tension continue à une électrode en graphite et sa borne négative à une électrode de plomb. Il se produit un dépôt de plomb sur la cathode et un dégagement de dioxygène à l'anode. L'électrolyse dure 2,0 h ; l'intensité  $I$  du courant est maintenue constante :  $I = 0,25 \text{ A}$ .

1. Quelle est la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyseur ?

2. Quelle est la masse de plomb qui s'est déposé à la cathode ?

**Données :** couple oxydant / réducteur :  $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$  ;

$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**5. Établir le bilan d'une électrolyse** 


On veut réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , entre deux électrodes inattaquables.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Écrire leurs équations.

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Écrire leurs équations.

3. À quelle borne du générateur est reliée l'anode ?

4. Lorsque le courant traverse l'électrolyseur, un dépôt rougeâtre se produit à la cathode et un dégagement gazeux apparaît à l'anode. Ce gaz ravive l'incandescence d'une bûchette. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse.

**6. Étudier une électrolyse** 

On veut effectuer l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique,  $2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , entre une électrode de cuivre reliée à la borne positive d'un générateur de tension continue et une électrode de graphite.

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ? Écrire leurs équations.

2. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ? Écrire leurs équations.


3. Lorsque le courant passe dans l'électrolyseur, un dégagement de dihydrogène apparaît à la cathode et la solution bleuit au voisinage de l'anode.

En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'électrolyse.

**Données :** couples oxydant-réducteur :

$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_2(\text{g})$  ;  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$  ;

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  ;  $\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$  ;  $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

**8. Exploiter la nature des produits d'une électrolyse** 

Une des méthodes de préparation industrielle du manganèse métallique est l'électrolyse de solutions de sulfate de manganèse (II),  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , acidifiées par du sulfate d'ammonium,  $2 \text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , avec des électrodes inertes.

1. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire à l'anode.

2. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire à la cathode.

3. En fait, dans les conditions de l'électrolyse, on observe un dépôt métallique accompagné d'un dégagement gazeux sur l'anode et un dégagement gazeux à la cathode. Quelles sont les réactions qui se produisent effectivement lors de cette électrolyse ? Peut-on déduire de la quantité d'électricité qui a circulé la masse de manganèse formé ?

**Données :** couples oxydant/réducteur :

$\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$  ;  $\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Mn}(\text{s})$  ;

$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$  ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) / \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .

**9. Déterminer la constante de FARADAY**

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ , à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  entre des électrodes de cuivre.

Le bilan de cette électrolyse est un dépôt de cuivre à la cathode et une oxydation du cuivre à l'anode.



- Écrire les équations des réactions aux électrodes.
  - Pourquoi cette électrolyse est-elle dite à anode soluble ?
- L'électrolyse dure 30 min, l'intensité du courant qui traverse l'électrolyseur est maintenue constante et égale à 311 mA. Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu ?
- La masse de l'anode a diminué de 0,18 g et celle de la cathode a augmenté de 0,19 g. Quelle est la quantité de cuivre qui a été :
    - consommée à l'anode ?
    - formée à la cathode ?
  - Soit  $n$  la valeur moyenne de ces deux quantités. En déduire une valeur de la constante de FARADAY.

## Utilisation des acquis

### 10. Fabrication de centimes d'euros



Cet exercice est un questionnaire à réponses ouvertes et courtes. À chaque affirmation, répondre par *vrai* ou *faux*. Toute réponse doit être accompagnée de justifications ou de commentaires brefs (définitions, calculs, exemples ou contre-exemples, ...).



1. Dans l'industrie monétaire, on cuivre une rondelle d'acier appelée *flan* pour obtenir certaines pièces de monnaies comme les pièces de 1, 2 et 5 centimes d'euros. Après avoir subi plusieurs dégraissages chimiques et électrolytiques, suivis de différents rinçages, le cuivrage du flan s'effectue par électrolyse d'une solution de nitrate de cuivre (II),  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NO}_3^-(\text{aq})$ .

L'électrolyse est :

- une transformation chimique forcée ;
  - une transformation chimique spontanée.
2. La demi-équation d'oxydoréduction modélisant la réaction qui a lieu au niveau de la rondelle métallique est :
- $\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$
  - $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$
  - $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 3\text{e}^- = \text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$
3. Cette rondelle est reliée à la borne :
- positive du générateur de tension continue ;
  - négative du générateur de tension continue.
4. Ce flan constitue donc :
- l'anode de l'électrolyseur ;
  - la cathode de l'électrolyseur.
5. Pour maintenir constante la concentration en ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  dans l'électrolyte :
- on place une électrode de cuivre à l'anode ;
  - on place une électrode de cuivre à la cathode ;
  - on rajoute de l'eau pure dans l'électrolyseur.

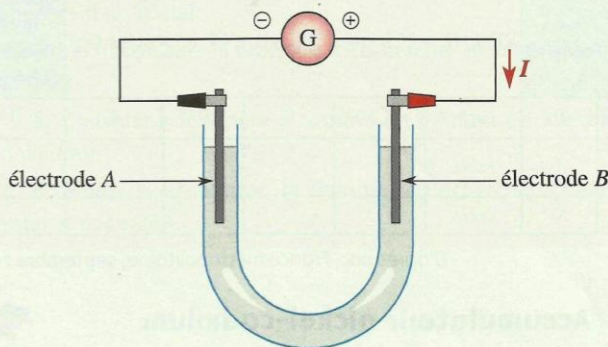
D'après bac, Réunion, 2004

### 12. Traitement de l'eau d'une piscine



#### I. Électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium au laboratoire

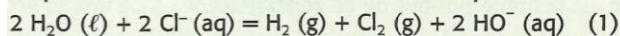
Pour déterminer les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, on réalise l'expérience suivante au laboratoire (voir figure ci-après). Un tube en U contient une solution de chlorure de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ . Deux électrodes A et B sont reliées chacune à l'une des bornes, positive ou négative, d'un générateur de tension continue G.



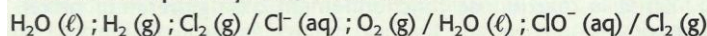
Après plusieurs minutes de fonctionnement, on effectue des tests d'identification des produits formés.

- À une électrode, il s'est formé un dégagement de dichlore.
- À l'autre électrode, il s'est formé un dégagement de dihydrogène et il est apparu des ions hydroxyde  $\text{HO}^-$ .

L'équation de la réaction modélisant l'électrolyse est :



Données : couples oxydant / réducteur :



- À partir des indications de l'énoncé, identifier les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans l'équation (1).
- En déduire l'espèce chimique oxydée.
- Identifier l'électrode (A ou B) à laquelle se produit l'oxydation. Quel gaz se dégage à cette électrode ?

#### 2. Étude d'un électrolyseur de piscine

Dans certaines piscines, on ajoute à l'eau de la piscine du chlorure de sodium. Après pompage, l'eau est traitée par électrolyse. L'électrolyseur peut être représenté par une cellule comprenant deux électrodes et un coffret d'alimentation électrique délivrant une tension continue d'environ 10 V. L'intensité du courant, considérée comme constante, vaut  $I = 20\text{ A}$ .

Aide au calcul :  $N_A \cdot e = 1,0 \times 10^5\text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  avec  $N_A$  constante d'AVOGADRO et  $e$  charge élémentaire.

- Dans ce dispositif, l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium est modélisée par l'équation donnée en I.
  - Recopier et compléter le tableau d'avancement donné ci-après.
  - En déduire la relation entre la quantité  $n(\text{e}^-)$ , en mole, d'électrons échangés et la quantité  $n_1(\text{Cl}_2)$  de dichlore formé lors de la réaction d'équation (1).
- Dans cet électrolyseur, les ions hydroxyde et le dichlore formé sont consommés lors d'une nouvelle transformation chimique, supposée rapide et totale, dont l'équation, dite équation (2), est la suivante :  $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$   
Établir la relation entre la quantité  $n(\text{ClO}^-)$  d'ions hypochlorite formés et la quantité  $n_2(\text{Cl}_2)$  de dichlore consommé dans la réaction d'équation (2).
- La transformation associée à l'équation (2) étant supposée totale et rapide, en déduire la relation entre  $n(\text{e}^-)$  et  $n(\text{ClO}^-)$ .
- En déduire et calculer la quantité de matière maximale d'ions hypochlorite que peut fournir cet appareil en une heure de fonctionnement.

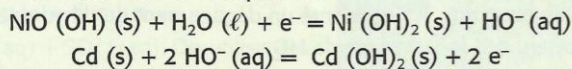
État	Avancement	$2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$					Quantité (mol) d'électrons échangés
		$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{HO}^-(\text{aq})$	
initial	0	excès	$n(\text{Cl}^-)_i$	0	0	0	0
en cours	$x$	excès					
final	$x_f$	excès					

D'après bac, France métropolitaine, septembre 2005

### 13. Accumulateur nickel-cadmium



L'accumulateur nickel-cadmium est très courant. Sa f.e.m. est voisine de 1,3 V. Son électrolyte est constitué de potasse,  $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ . Lors de sa décharge, les réactions qui ont lieu aux électrodes correspondent au sens direct des équations :



- Quelle est la borne positive de ce générateur ?
- Quels sont les couples mis en jeu dans cet accumulateur ?
  - Écrire la réaction de fonctionnement d'un générateur nickel-cadmium.
- Ce générateur a pour schéma conventionnel :  
 $\text{Cd}(\text{s}) \mid \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \parallel \text{K}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \parallel \text{NiO}(\text{OH})(\text{s}) \mid \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) \mid \text{Ni}(\text{s})$

Quel est le rôle du nickel ? **SOS**

- À quelle électrode faut-il relier la borne positive d'un générateur de tension continue pour recharger cet accumulateur ? **SOS**
  - Donner l'équation de la réaction traduisant la charge de l'accumulateur.