SMC (S5)

Année universitaire : 2014/2015 **Examen d’électrochimie**

Session normale **M31**

***A.Bailal***

Nom : ………………………………………………………………………..N0 d’éxamen :……………………..

**QCM (±4,5 points)**

**1/**

1. La décharge de l’accumulateur au plomb consomme les solides des électrodes et des ions H+ de l’électrolyte (le pH augmente).
2. Lors de la décharge de l’accumulateur, il se produit une électrolyse.
3. Lors de la décharge de l’accumulateur, de l’énergie électrique se transforme en énergie chimique.

**2/** Les différentes étapes de réactions à une électrode sont : le transfert de matière, les transformations chimiques et le transfert de charge.

**a)** Le réarrangement atomique ou électronique de Red en une structure susceptible de subir le transfert d'électrons a lieu au niveau de la cathode.

**b)** Le transfert de charge dépend de l’état de surface de l’électrode

**c)** La grandeur de l'énergie d'activation détermine la vitesse de la réaction.

**3/**

**a)** La coulométrie est une méthode indicatrice.

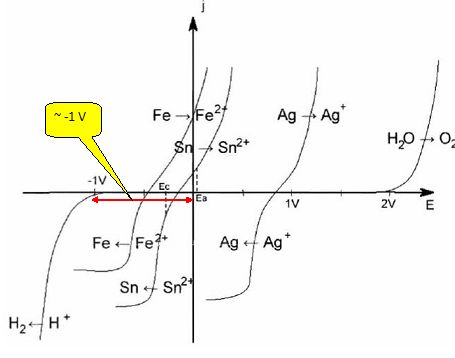
**b)** Dans la coulométrie à potentiel constanton utilise un montage à trois électrodes. On impose une dpp entre l'électrode de travail (ou indicatrice) et l'électrode de référence et La mesure du courant d'électrolyse s'effectue sur le circuit de l'électrode auxiliaire.

**c)** La coulométrie galvanostatique c’est la coulométrie à potentiel constant.

**Exercice I (6,5points)**

L'étain brut obtenu par pyrométallurgie contient des impuretés telles que le fer et l'argent qu'il convient d'éliminer de façon à satisfaire aux exigences du marché.  
Le raffinage électrolytique de l'étain consiste à placer l'étain impur à l'anode d'une cellule d'électrolyse, et une plaque d'étain ultra pur à la cathode. Les deux électrodes plongent dans un électrolyte à pH = 0 contenant du sulfate stanneux ( Sn2+, SO42- ). La différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes est **0,3 V** et la densité du courant est **100 A m-2**.

On donne les courbes intensité-potentiel relatives aux différents couples en présence.  
Ea : potentiel de l'anode ; Ec : potentiel de la cathode.



1- Expliquer l’absence d’un palier de diffusion dans le cas du système AgCl/Ag.

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

2- Indiquer la (les) réaction(s) envisageable(s) à l'anode.

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………..  
3. Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de l'anode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

3. Indiquer la ( les) réaction(s) envisageable(s) à la cathode.

………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

4. Compte tenu de la valeur imposée pour le potentiel de la cathode, quelle(s) réaction(s) peut (peuvent) effectivement se produire ?

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

5. Sous quelle forme récupère-t-on le fer et l'argent en fin d'électrolyse ?

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

7. Evaluer la surtension cathodique du couple H+/H2 sur l'électrode d'étain. Comment appelle-t-on un tel système ?

……………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………….

**Exercice II(5points)**

L’accumulateur au plomb est constitué de 2 plaques plongeant dans l'acide sulfurique. Les couples suivants interviennent : PbO2 / PbSO4 et PbSO4 / Pb.

1. Préciser les réactions qui se produisent lors de la charge.

………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

1. Construire les courbes intensité potentiel correspondantes.
2. Préciser les réactions qui se produisent lors de la décharge

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………..

1. Construire les courbes intensité potentiel correspondantes.
2. Comparer la tension nécessaire pour la charge et la décharge.

…………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

**Données :** E (PbO2 / Pb) =1,68 V ; E(PbSO4 / Pb) = -0,33 V.

**Exercice III(4points)**

Le fer(III) contenu dans un échantillon de 0,8202g est dosé par réduction coulométrique en fer(II) à une électrode de platine.

**1/** Calculer le pourcentage de Fe2(SO4)3 (399,88g/mol) dans l’échantillon si un coulométre à hydrogène-oxygène, mis en série avec la cellule contenant l’échantillon, produit un dégagement de 19,37ml de gaz (H2 + O2) à 23°C et 765torr (après correction pour la tention de vapeur de l’eau). Le volume molaire normale : VM = 22,4l.mol-1

……………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………………

**2/** Dans La coulométrie à intensité constante on utilise un système à quatre électrodes, avec deux circuits indépendants. Dessinez le schéma de principe sur lequel vous préciserez le circuit indicateur de fin de réaction et le circuit de production de réactif.

**Corrigé**

**ExerciceI**

1. Les métaux étain, fer, argent présents dans l'anode impure peuvent être oxydés. L'eau peut également être oxydée en dioxygène.

2. L'étain et le fer peuvent être oxydés.

3. Les ions positifs, l'eau peuvent être réduits à la cathode.

4. Les ions étain Sn2+ et argent peuvent être réduits.

5. Sous forme de dépôt solide ( boues ) pour l'argent dans le compartiment anodique. Les ions fer (II) passent en solution.  
6. L'étain métallique de l'anode est oxydé en ion Sn2+ qui passe en solution. Le métal étain de l'anode disparaît.  
Les ions étain de la solution sont réduits en étain métallique à la cathode. Tout se passe comme s'il y avait **transfert de l'étain de l'anode impure vers la cathode ultra pure**.

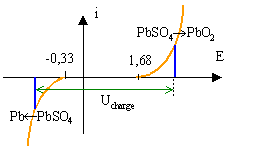
7. La surtension est de l'ordre de -1 V. Un tel système est "lent".

**ExerciceII**

1. charge à courant imposé

PbSO4 + 2H2O --> PbO2 +2e- + 4H+ +SO42-oxydationde PbSO4.

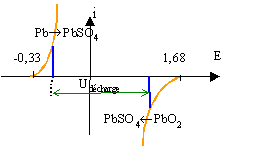
PbSO4 + 2 e--->Pb + SO42- réduction de PbSO4.



1. décharge

Pb + SO42- --> PbSO4 + 2 e-. oxydation du plomb

PbO2 +2e- + 4H+ +SO42- --> PbSO4 + 2H2O réduction de PbO2.



1. U décharge est inférieure à U charge : on fournit plus d'énergie que l'on en récupère.

**ExerciceIII**

