

Épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie

Chapitre 9 : chimie industrielle* (fin**)

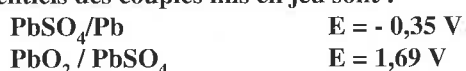
Générateurs électrochimiques et électrolyse

1 - Accumulateurs au plomb

Parmi les accumulateurs, on utilise dans les voitures ceux dits « au plomb » dont le schéma d'un élément est le suivant :

Grille de Pb, Pb, PbSO₄ / H₂SO₄ aq / PbSO₄, PbO₂, grille de Pb.

Les potentiels des couples mis en jeu sont :



1.1 - Quels sont les pôles de la « pile » ?

R : PbO₂ : pôle + Pb : pôle -

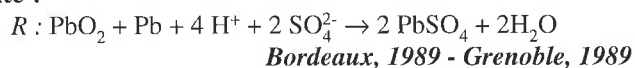
1.2 - Calculer sa fem.

R : 1,69 - (-0,35) = 2,04 V

1.3 - Combien d'éléments faut-il associer pour obtenir une batterie de 12 V ? Comment ?

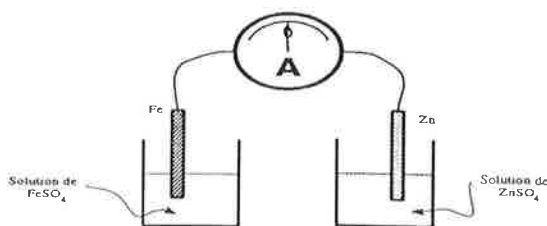
R : Il faut 6 éléments en série.

1.4 - Quelle réaction a lieu quand l'accumulateur débite ?



2 - Pile fer - zinc

2.1 - Que faut-il ajouter au schéma ci-dessous pour qu'il soit compatible avec l'idée que vous vous faites d'une pile ?



R : Il manque un pont d'électrolyte entre les 2 récipients.

3 - Pile lithium/iode

Pour alimenter les stimulateurs cardiaques, on utilise des piles au lithium. Voici les caractéristiques de l'une d'entre elles.

Couples : Anode Li⁺/Li E° = -3,02 V Li = 7 g.mol⁻¹
 Cathode I₂/I⁻ E° = +0,53 V I = 127 g.mol⁻¹

Électrolyte : anhydre.

Capacité chimique théorique : 2,4 Ah

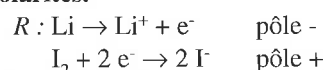
Capacité utile : 1,8 Ah.

Fem pratique : 2,8 V

Intensité du courant débité : I = 100 µA

Masse : 23 g.

3.1 - Écrire les équations des réactions qui ont lieu à chaque électrode quand la pile débite et indiquer les polarités.



3.2 - Pourquoi l'électrolyte doit-il être anhydre ?

R : Parce que le lithium réagirait violemment avec l'eau.

* Extrait du 2e Recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades nationales de la chimie (5e, 6e et 7e Olympiades). Début de la publication : n° 6 d'octobre-novembre 1995 de L'Actualité Chimique, p. 41-49.

** Les premières parties de ce chapitre sont parues dans le n° 10 (octobre 1997), 11 (novembre 1997) et 12 (décembre 1997).

3.3 - Quelle est l'autonomie d'une telle pile ?

R : $1,8 / (100 \times 10^{-6}) = 18\ 000$ heures = 750 jours = 2 ans.

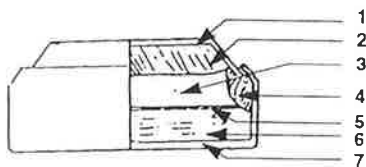
3.4 - Quelles masses de lithium et d'iode doit renfermer la pile pour obtenir une telle autonomie ?

R : $MLi = (1/96500) \times (7/1) \times 100 \times 10^{-6} \times 18\ 000 \times 3\ 600 = 0,47$ g
 $MI_2 = 8,53$ g

Nice-Toulon, 1990

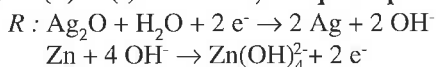
4 - Pile à l'oxyde d'argent (pile bouton)

Une pile bouton comporte les couches successives suivantes :



- 1) Couvercle en acier au cuivre formant borne (-)
- 2) Poudre de zinc (dans un polymère)
- 3) KOH concentré saturé en $Zn(OH)_4^{2-}$ formant électrolyte
- 4-5) Membrane en polymère perméable aux OH^- et joint isolant
- 6) Mélange Ag_2O + graphite
- 7) Fond en acier au nickel formant borne (+).

4.1 - Écrire les équations des réactions qui ont lieu aux pôles (+) et (-) et le bilan, lorsque la pile débite.



Bilan $Ag_2O + H_2O + Zn + 2 OH^- \rightarrow 2 Ag + Zn(OH)_4^{2-}$

4.2 - On étudie la décharge de cette pile à courant constant. La pile débite 100 μA pendant 31 jours. Quelle quantité d'électricité q (en coulombs) a été fournie par la pile pendant cette décharge ?

R : $100 \times 10^{-6} \times 31 \times 24 \times 3\ 600 = 268$ C

4.3 - Quelle masse d'oxyde d'argent a été consommée pendant cette décharge ? ($Ag_2O = 232$ g.mol⁻¹).

R : $M = (1/96\ 500) \times (232/2) \times 268 = 0,32$ g

Reims, 1991

5 - Électrolyse du chlorure de sodium

L'électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium est utilisée industriellement.

5.1 - L'anode est-elle l'électrode où se passe l'oxydation ou la réduction ?

R : L'oxydation (départ des électrons).

5.2 - Dans ce procédé, la cathode et l'anode sont respectivement

Fe, Ti Fe, Pt Pt, Hg Hg, Pt Hg, Ti

R : Fe, Ti (procédé à membrane) ou Hg, Ti (procédé au mercure).

5.3 - Quels sont les produits fabriqués ?

R : Chlore, soude (eau de Javel et éventuellement chlorate de sodium si on laisse ces 2 produits réagir).

5.4 - Écrire les équations des réactions sur chaque électrode.

R : - Anode : $2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2 e^-$

- Cathode : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2$

5.5 - Si le rendement de l'électrolyse était de 100 %, en combien de temps obtiendrait-on 1 kg de chlore dans les conditions suivantes :

Intensité du courant : 100 000 A
 ddp entre anode et cathode : 3,6 V

R : - La ddp n'influe pas sur le rendement horaire.

- $M = A.I.t/n.f \rightarrow t = 27$ s

5.6 - Quel constituant mis en jeu présente le plus grand danger pour l'environnement ?

R : Le mercure.

Pau, 1989 - Reims, 1989 - Besançon, 1990

6 - Métallurgie de l'aluminium

Le minerai d'aluminium est la bauxite renfermant de l'alumine hydratée $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ et des impuretés (oxydes de fer, silice). Pour produire le métal, on électrolyse l'alumine Al_2O_3 fondue extraite de la bauxite.

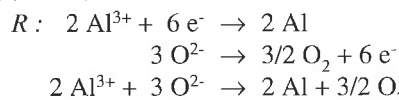
6.1 - L'aluminium est très répandu dans la nature. Quel est son rang et derrière quels autres éléments ?

R : Oxygène : 49 % Silicium : 26 % Aluminium : 8 %

6.2 - En admettant que la bauxite contienne 75 % d'alumine transformée en aluminium au cours de l'électrolyse, quelle est la masse minimale de ce minerai nécessaire à la fabrication d'une tonne de métal ($Al = 27$ g.mol⁻¹).

R : $(54 + 48) / (0,75 \times 54) = 2,52$ t

6.3 - Lors de l'électrolyse, tout se passe comme si l'oxyde Al_2O_3 était dissocié en cations Al^{3+} à la cathode et en anions O^{2-} oxydés à l'anode. Écrire ces réactions et la réaction-bilan.



6.4 - Quelle est la durée de l'opération si l'intensité du courant est de 250 000 ampères ?

R : $10^6 = (1/96\ 500) \times (27/3) \times 250\ 000 \times t$
 $\rightarrow t = 11$ h 55 min ≈ 12 h

Rouen, 1990

Ce deuxième recueil d'épreuves sélectionnées des Olympiades Nationales de la chimie (Ve, VIe, VII Olympiades) a été réalisé par Mmes N. Berlemont, J. Fournier, D. Zan et MM. A. Betencourt, M. Burie, J.-P. Foulon, D. Hatat, A. Morizot, Fr. Mugnier, R. Panico.

Le sommaire et le plan des chapitres peuvent être consultés sur le serveur Internet de l'Union des Physiciens :

http://www2.cnam.fr/~haage/UDP_test/index.htm