

ELECTROLYSE BILAN QUANTITATIF

INTRODUCTION :

La science, facteur incontournable dans le monde d'aujourd'hui, exige de la part des autorités compétentes de l'éducation une réflexion pour sa promotion.

La chimie, une des branches de la science, avec ses avantages aussi nombreux et variés mérite d'être valorisée. Sa contribution dans l'évolution scientifique en est de même.

Nous avons choisi de traiter ce chapitre de la chimie intitulé **ELECTROLYSE-BILAN QUANTITATIF**. Ce choix est dû en premier lieu au fait que ce chapitre est rarement traité par les professeurs du fait de sa position dans le programme. Mais aussi par ses applications industrielles qui sont très importantes.

En effet, elle se fait en grande partie avec des expériences à l'appui qui posent parfois problèmes. Avec les expériences et les applications que nous allons mettre en évidence, nous espérons que ce document pourra vulgariser les avantages de cette partie du programme.

Pour faire ce travail nous allons dans un premier temps faire une étude générale de l'électrolyse. Puis dans un second temps nous traitons un cas particulier de l'électrolyse appelée électrolyse à anode soluble. Ensuite nous étudierons le bilan quantitatif. Nous terminons avec quelques exemples d'applications.

Ainsi ce mémoire va s'articuler autour de quatre points.

Dans un premier temps nous allons faire une mise en évidence de l'électrolyse avec des réactions à l'appui. Puis dans un second temps nous traitons un cas particulier d'une électrolyse à anode soluble. Ensuite nous étudierons le bilan quantitatif. nous terminons avec des applications d'électrolyse dans le domaine industriel

PROBLEMATIQUE :

L'enseignement de ce chapitre se trouve parfois entraver par certaines difficultés. Elles sont d'ordres pédagogiques mais aussi dépendant du critère de faisabilité.

Pour ce qui est des problèmes pédagogiques, on peut citer entre autres :

l'exploitation des expériences traitées,

l'installation des concepts clés au niveau des élèves,

La réalisation de certaines applications.

Pour ce qui est des concepts il y a l'électrolyse traitée dans la partie 1 qui est différent des réactions d'oxydoréduction. L'électrolyse utilise de l'énergie avec une tension U_0 appelé tension de seuil en dessous de la quelle elle n'a pas lieu. La distinction des réactions sur les électrodes lorsqu'on se trouve dans des situations où beaucoup de possibilités sont offertes. Tout ceci nécessite un savoir faire et un savoir être.

Ensuite il y a le phénomène de surtension développé dans la partie 1.3. Il est fonction de la vitesse de la réaction, de la nature des gaz qui se dégagent au niveau des électrodes, mais aussi de la nature et de l'état de la surface des électrodes. L'explication de tout ceci nécessite une connaissance sérieuse du fonctionnement de l'électrolyse. C'est à dire des réactions qui se dérouleront dans les compartiments des électrodes. Ce phénomène relève d'un savoir et d'un savoir faire.

En plus il y a la règle de prévision de l'électrolyse qui n'obéit pas à la règle de gamma vue sur l'oxydoréduction. On l'a traité à la partie 1.2.3 de ce document. Pour ce concept, il est impératif de maîtriser le pré requis qui parle de la réaction spontanée d'oxydoréduction.

Pour ce qui est des applications, les difficultés liées à la concrétisation de certains exemples mais aussi et surtout de sa consommation d'énergie très coûteuse. D'où la nécessité d'un savoir faire.

Pour ce qui est de la faisabilité, la vétusté et le manque de matériels nécessaires pour réaliser les expériences dans les lycées posent problème. Ce même problème se pose pour les produits chimiques. En se référant au Lycée LYMAMOULAYE où j'ai passé mon stage et aux témoignages des autres stagiaires.

CONCEPTS CLES :

Les concepts clés de la leçon peuvent se résumer comme suit :

Électrolyseur

Électrodes en graphite

Électrodes à anode soluble

Réaction d'électrolyse

Règle de prévision

Phénomène de surtension

Migration des ions dans la solution

Quantité de matière aux électrodes

INVENTAIRE ET CHOIX DES EXPERIENCES :

Les expériences proposées sont au nombre de cinq intitulées comme suit :

Expérience n°1 : Mise en évidence de la réaction d'oxydoréduction à travers une solution de bromure de cuivre (II) dans l'électrolyseur avec des électrodes en graphite.

Le choix de cette expérience est dû à la couleur du produit de sa réaction. Mais aussi de la différence assez grande des potentiels standards entre ses deux couples qui jouent sur la vitesse de la réaction.

Expérience n°2 : Mise en évidence des réactions qui se déroulent aux niveaux des électrodes en s'appuyant sur la solution de sulfate de sodium dans un tube en U.

Le choix est dû au fait que le produit est facile à obtenir. La neutralité de la solution aide à mieux déceler les réactions dans les compartiments des électrodes.

Expérience n°3 : Mise en évidence du phénomène de surtension avec l'aide de la solution de chlorure d'étain acidifié où on introduit des électrodes en graphite.

Les réactions prévisibles dans cet électrolyseur contenant la solution de chlorure d'étain concernent les couples O_2/H_2O et H_2O/H_2 . La différence des potentiels standard, entre les couples à la cathode et ceux à l'anode, est légère. Ces avantages nous ont poussés à choisir cette expérience car la surtension à appliquer juste pour inverser ce qui était prévisible est faible.

Expérience n°4 : Mise en évidence des réactions dans un électrolyseur à anode soluble en utilisant une solution sulfate de cuivre (II) et des électrodes dont l'anode est en cuivre et la cathode en graphite.

Comme précédemment dans l'expérience n°1, les avantages que nous offre la solution de sulfate

de cuivre (II) à travers sa couleur nous ont poussé choisir cette expérience. Mais aussi la facilité des élèves de reconnaître le cuivre constituant l'anode et ce qui se formera à la cathode.

Expérience n°5 : Mise en évidence des mouvements de porteurs de charges aussi bien dans la solution de bromure de cuivre (II) que dans les électrodes de l'électrolyseur.

Le choix de cette expérience est dû à la familiarité des ions que sont Cu^{2+} et SO_4^{2-} déjà traités dans les expériences antérieures. car ce qu'on met en exergue c'est-à-dire le déplacement des porteurs de charges aussi bien dans la solution que dans les électrodes

Je montre à travers une expérience la migration des porteurs de charges aussi bien dans les solutions que dans les conducteurs métalliques. Je détermine la relation liant le nombre d'électrons à la quantité de matière.

RESUME DU DEROULEMENT POSSIBLE :

J'amène le titre par une expérience

Je réalise l'expérience en présentant d'abord les produits et matériels. Je dégage les explications qui aboutiront à la compréhension de l'électrolyse.

J'explique l'intérêt des électrodes en graphite utilisées au cours de la réaction. A travers l'exploitation des résultats de l'expérience je donne la règle de prévision

Je réalise une expérience où la règle de prévision ne sera pas vérifiée pour enfin expliquer le phénomène de surtension

J'utilise un électrolyseur où l'anode participe à la réaction. J'explique la réaction pour aboutir à faire la différence entre elle et celles déjà étudiées.

Je montre à travers une expérience la migration des porteurs de charges aussi bien dans les solutions que dans les conducteurs métalliques. Je détermine la relation liant le nombre d'électrons à la quantité de matière

Je donne quelques exemples dans le domaine industriel.

LE SQUELETTE :

CHAPITRE :	DUREE	ELECTROLYSE- BILAN QUANTITATIF	NIVEAU : DATE :	EFFECTIF :	
				GARCONS :	FILLES :

PROFESSEUR : M. ALY CISSE
ETABLISSEMENT : Lycée WWW
GRADE : PC
ANCIENNETE : X ans

Pré requis :

Pour bien suivre cette leçon l'élève doit être en mesure de :

- ❖ Reconnaître un oxydant d'un couple oxydoréduction
- ❖ Reconnaître un réducteur d'un couple oxydoréduction
- ❖ Retrouver la réaction spontanée d'oxydoréduction entre deux couples
- ❖ Calculer la quantité d'électricité pour classer des couples oxydant réducteur
- ❖ Distinguer certains ions de par leur couleur

Objectifs spécifiques :

Au terme de cette leçon l'élève doit être capable de :

- ❖ Utiliser un électrolyseur
- ❖ Reconnaître les électrodes d'un électrolyseur
- ❖ Savoir prévoir la réaction d'électrolyse
- ❖ Savoir ce qu'est une surtension
- ❖ Reconnaître un électrolyseur à anode soluble
- ❖ Déterminer le sens de migration des ions vers électrodes
- ❖ Déterminer la quantité de matière des produits aux électrodes
- ❖ Savoir écrire les équations des réactions aux électrodes
- ❖ Savoir donner l'équation bilan de la réaction
- ❖ Etablir des correspondances entre la quantité des produits formés et quantité d'électricité qui a circulé

PLAN :

Introduction

1. Electrolyse
 - 1.1 Réaction d'oxydoréduction dans l'électrolyseur
 - 1.1.1 Expérience
 - 1.1.2 Observation
 - 1.1.3 Interprétation
 - 1.1.4 Conclusion
 - 1.2 Réaction aux électrodes
 - 1.2.1 Expérience
 - 1.2.2 Observation
 - 1.2.3 Interprétation
 - 1.2.4 Règle de précision
 - 1.3 Phénomène de surtension
 - 1.3.1 Expérience
 - 1.3.2 Observation
 - 1.3.3 Interprétation
 - 1.3.4 Notion de surtension
 2. Electrolyse à anode soluble
 - 2.1 Expérience
 - 2.2 Observation
 - 2.3 Interprétation
 3. Aspects quantitatifs de l'électrolyse
 - 3.1 Expérience
 - 3.2 Migration des ions
 - 3.3 Quantité de matière apparaissant aux électrodes
 4. Applications
 - 4.1 Galvanoplastie
 - 4.2 Affinage
 - 4.3 Galvanostégie
- Conclusion

DEROULEMENT POSSIBLE ET TIMING

Durée : 6h	Contenus	Déroulement possible
15mn	Titre	<p>Amener le titre par une expérience en quoi faisant :</p> <p>Présenter la solution de bromure de cuivre².</p> <p>Poser ces Questions :</p> <p>#Quels sont les ions présents dans cette solution ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§Cu²⁺ et Br⁻.</p> <p>Dire :</p> <p>#Quelqu'un au tableau pour nous donner les couples oxydant réducteur correspondant à ces ions et de les classer suivant leurs potentiels standard.</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>Br₂/Br⁻ Plus fort que Cu²⁺/Cu.</p> <p>Interroger un autre pour nous donner l'équation bilan de la réaction spontanée.</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§Br₂+Cu → 2Br⁻+Cu²⁺.</p> <p>#Est-ce qu'il est possible d'avoir la réaction en sens inverse ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§ Non.</p> <p>Dire :</p> <p>Pour infirmer ou confirmer cette réponse, nous allons voir un nouveau chapitre intitulé : Electrolyse-bilan quantitatif.</p> <p>Mettre le titre.</p>
45mn	<p>1.Electrolyse</p> <p>11 Réaction d'oxydoréduction</p> <p>111 Expérience</p> <p>112 Observation</p> <p>113 Interprétation</p> <p>114 Conclusion</p>	<p>Présenter le matériel expérimental et le produit CuBr₂</p> <p>Donner l'ion responsable de la couleur de la solution</p> <p>Expliquer pourquoi les électrodes de graphites</p> <p>Réaliser l'expérience</p> <p>Poser ces questions :</p> <p>#Qu'est-ce qu'on observe ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§Coloration brune aux alentours de l'anode</p> <p>§Coloration rouge autour de la cathode</p> <p>Inviter 2 élèves à venir toucher le tube en U et leur demandeur ce qu'ils constatent.</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§c'est chaud</p> <p>Expliquer l'origine des couleurs</p> <p>Dire :</p> <p>que Cu²⁺ s'est transformé en Cu</p>

		<p>Et Br^- en Br_2</p> <p>Faire la somme des 2 demi-équations</p> <p>Poser ces questions :</p> <p>#Qu'est ce qu'on obtient ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§ l'inverse de la réaction spontanée</p> <p>Dire :</p> <p>cela est possible grâce au passage du courant dans la solution. Ce phénomène est appelé électrolyse.</p> <p># D'après l'expérience proposer une définition de l'électrolyse ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§ l'inverse de la réaction spontanée sous l'effet du courant</p> <p>Dire :</p> <p>Mettez en 1. Electrolyse</p> <p>Schématisons l'expérience. Mais avant cela mettez 1.1. expérience</p> <p>dessiner les schémas et leur demande de prendre en même temps que moi.</p> <p>Dire :</p> <p>notons les observations. Mettez</p> <p>1.1.2 Observations</p> <p>Dicté le contenu</p> <p>Dire :</p> <p>donnons un sens à ces observations. pour cela mettons 1.1.3 interprétation</p> <p>Dicté le contenu en insistant sur le fait que l'oxydant Cu^{2+} et le réducteur Br^- participe à la réaction.</p> <p>Dire :</p> <p>Dégageons maintenant la conclusion de l'expérience. Mettons alors</p> <p>1.1.4 Conclusion.</p> <p>Dicté le contenu</p>
50mn	<p>12 Réactions aux électrodes</p> <p>121 Expérience</p> <p>122 Observation</p> <p>123 Interprétation</p> <p>1234 Règle de prévision</p>	<p>Dire :</p> <p>D'après les demi-équations il y'a absorption d'électrons par l'ion Cu^{2+} et émission par Br^-. Ces électrons proviennent des électrodes car la solution n'a pas d'électrons. Donc on peut dire les réactions se passent au niveau des électrodes. Pour vérifier cela réalisons cette expérience.</p> <p>Réaliser l'expérience d'électrolyse du sulfate de sodium en y ajoutant quelques gouttes de bleu de bromothymol dans l'électrolyte.</p> <p>Poser la question :</p> <p>#Qu'est ce que vous observez ?</p> <p>Réponses attendues :</p>

		<p>§ La solution qui était verte vire au bleu du côté de la cathode et au jaune du côté de l'anode.</p> <p>On observe des dégagements gazeux aux électrodes.</p> <p>Dire : Ceci vient confirmer ce qu'on disait. Notons ce qui se passe aux électrodes. Mettons 1.2 Réactions aux électrodes. Reprenons l'expérience sous forme de schéma. Mais avant cela mettons 1.2.1 Expérience.</p> <p>Dessiner le schéma et leur demander de le prendre en même temps que moi.</p> <p>Dire : notons les observations qu'on avait dégagées. Mettons 1.2.2 observations dicter le contenu.</p> <p>Poser la question : # Quelqu'un au tableau pour nous donner les espèces présentes dans la solution, leurs couples respectifs et les classer suivant leur potentiels standard ?</p> <p>Réponse attendue : § $H_2O ; Na^+ ; SO_4^{2-} ; S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-} ; O_2 / H_2O, H_2O / H_2, Na^+ / Na :$</p> <p>Dire : recueillons les gaz qui se dégagent aux électrodes. Après vérification on s'est rendu compte que ce sont du dihydrogène et du dioxygène. Essayons maintenant d'interpréter ces résultats. Mettons 1.2.3 Interprétation.</p> <p>Dictier le contenu.</p> <p>Dégager la remarque sur le fait que les ions Na^+ et SO_4^{2-}</p> <p>Dire : on avait plusieurs oxydants et plusieurs réducteurs. Mais tous n'ont pas réagi. On va montrer pourquoi cette sélection. Mettons 1.2.4 Règle de prévision.</p> <p>Placer les couples suivant leur potentiel.</p> <p>Poser la question : # D'après le classement tirer la règle ?</p> <p>Réponse attendue : § l'oxydant du couple le plus fort subit la réduction; le réducteur du couple le plus faible subit l'oxydation.</p> <p>Dictier le contenu.</p>
50mn	13 Phénomène de	Dire

	<p>surtension 131Expérience 132 Observation 133 Interprétation 134 Notion de surtension</p>	<p>Réalisons l'électrolyse de la solution de chlorure d'étain SnCl_2 acidifié avec du HCl.</p> <p>Poser la question : #Quels sont ions présents dans la solution ? Réponse attendue : § Cl^- ; Sn^{2+} ; H_2O ; #Classer les couples correspond à ces espèces ? Réponse attendue : § Cl_2/Cl^- ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$; Sn^{2+}/Sn. #Quelles sont les réactions prévisibles ? Réponse attendue : § Celles trouvées dans l'électrolyse de l'eau. Demander à un élève de venir réaliser l'expérience. Demander à 3 élèves de venir et nous décrire les observations de l'expérience. Demander ce qu'ils observent ? Réponse attendue : §il apparaît de l'étain métal à la cathode; un gaz à l'anode : c'est du dichlore. Dire : on a le contraire de ce qui était prévu. Le phénomène qui est à l'origine de ça est appelé surtension. Nous allons voir plus en détail ce phénomène. Mettez 1.2 phénomène de surtension. Schématisons l'expérience de tout à l'heure. Je dessine le schéma au tableau et leur demande de prendre en même temps que moi. Notons les expériences. Mettons 1.3.2 Observation. Dicter le contenu. Dire : donnons un sens aux observations. Pour cela Mettons 1.3.3 Interprétation. Dicter le contenu. Dire : donnons une explication plus détaillée de ce qu'est la surtension. Mettons 1.3.4 notion de surtension. Dicter le contenu. Dire : pour mieux illustrer cette notion nous allons schématiser le déplacement des couples. Mettre le schéma au tableau en leur demandant de prendre en même temps que moi.</p>
--	---	---

45mn	<p>2 Electrolyse à anode soluble</p> <p>21 Expérience</p> <p>22 Observation</p> <p>23 <i>Interprétation</i></p>	<p>Dire : Depuis le début nous travaillons avec électrodes en graphite. Prenons maintenant un électrolyseur comportant une anode en cuivre et une cathode en graphite que l'on plonge dans une solution de sulfate de cuivre(II) CuSO_4 de concentration connue. Pendant quelques minutes je leur pose les questions suivantes : #Qu'est ce que vous observez ? Réponses attendues : §Pas de dégagement gazeux ; l'anode est rongée; un dépôt rouge apparaît sur la cathode. #Comment peut on expliquer ce qui se passe au niveau des électrodes ? Réponse attendue §le cuivre de l'anode est transporté sur la cathode. Dire : l'électrolyse réalisée est appelée électrolyse à anode soluble parce que l'une de ces électrodes participe à l'expérience. Nous allons approfondir ce genre d'électrolyse. Mettons 2. électrolyses à anode soluble. Dire : schématisons l'expérience que nous venons de réaliser. Mettons 2.1 expérience. Dessiner le schéma et leur demander de le prendre. Dire : Notons les observations de tout a l'heure Mettons 2.2 observation. Dicté le contenu. Dire : Comme toutes les expériences, on va essayer de donner un sens à ces observations. Mettons 2.3 Interprétation. Dicté le contenu.</p>
1h30mn	<p>3 Aspects quantitatifs de l'électrolyse</p> <p>31 Expérience</p> <p>32 Migration des ions</p> <p>33 Quantité de matière apparaissant aux électrodes</p>	<p>Dire : l'électrolyse utilise du courant électrique l'électricité a un lien avec les ions de la solution et les électrons dans les électrodes. On va voir l'aspect quantitatif de l'électrolyse.</p>

		<p>Mettons 3.Aspects quantitatif de l'électrolyse.</p> <p>Dire : Plongeons maintenant les électrodes en graphite dans une solution de bromure de cuivre (II).</p> <p>Poser ces Questions : #Quel est le sens du courant dans le circuit extérieur ?</p> <p>Réponse attendue : § de la borne positive vers la borne négative.</p> <p>#Quel est son sens dans la solution électrolyte ?</p> <p>Réponse attendue : § de l'anode vers la cathode.</p> <p>Dire : dans une solution ionique, le sens conventionnel du courant électrique est le sens déplacement des cations .les anions se déplacent en sens inverse.</p> <p>Poser ces Questions : #Comment peut- on expliquer les mouvements de ces ions ?</p> <p>Réponse attendue : §c'est dû à la présence du champ électrique E entre les électrodes.</p> <p>§Quel est le sens de ce champ ?</p> <p>Réponse attendue : §vers les potentiels décroissants : c'est à dire de l'anode vers la cathode.</p> <p>Dire : Ainsi les cations se déplacent dans le sens de E et les anions en sens inverse. Autrement dit, les cations sont attirés vers la cathode et les anions vers l'anode.</p> <p>Schématisons cette expérience. mettons d'abord 3.1 expériences.</p> <p>Dessiner le schéma, leur demander de prendre en même temps que moi.</p> <p>Dire : après le dessin on va noter le déplacement des ions dans la solution.</p> <p>Mettons 3.2 migration des ions.</p> <p>Dicté le contenu.</p> <p>Dire : l'électricité au niveau des électrodes a un rapport direct avec les électrons qui y circulent. Autrement dit, la quantité d'électricité est fonction des électrons. Essayons de dégager une relation liant la</p>
--	--	--

		<p>quantité d'électricité à la quantité de matière d'électrons. Pour cela mettons</p> <p>3.3Quantite de matière apparaissant aux électrodes.</p> <p>Dicter le contenu.</p>
45mn	<p>4 Applications</p> <p>41Galvanoplastie</p> <p>42 Affinage</p> <p>43Galvanostégie</p>	<p>Poser cette Question :</p> <p># Dans la vie courante ou dans le domaine industriel, citer quelques applications de l'électrolyse ?</p> <p>Réponse attendue :</p> <p>§ fabrication de certains métaux tels que : cuivre, fer etc....; affinage ; galvanoplastie etc....</p> <p>#Dire :</p> <p>on va voir plus en détail quelques unes de ces applications. Mettons alors 4 applications. Prendre quelques exemples et essayer d'expliquer leur principe de fonctionnement.</p>

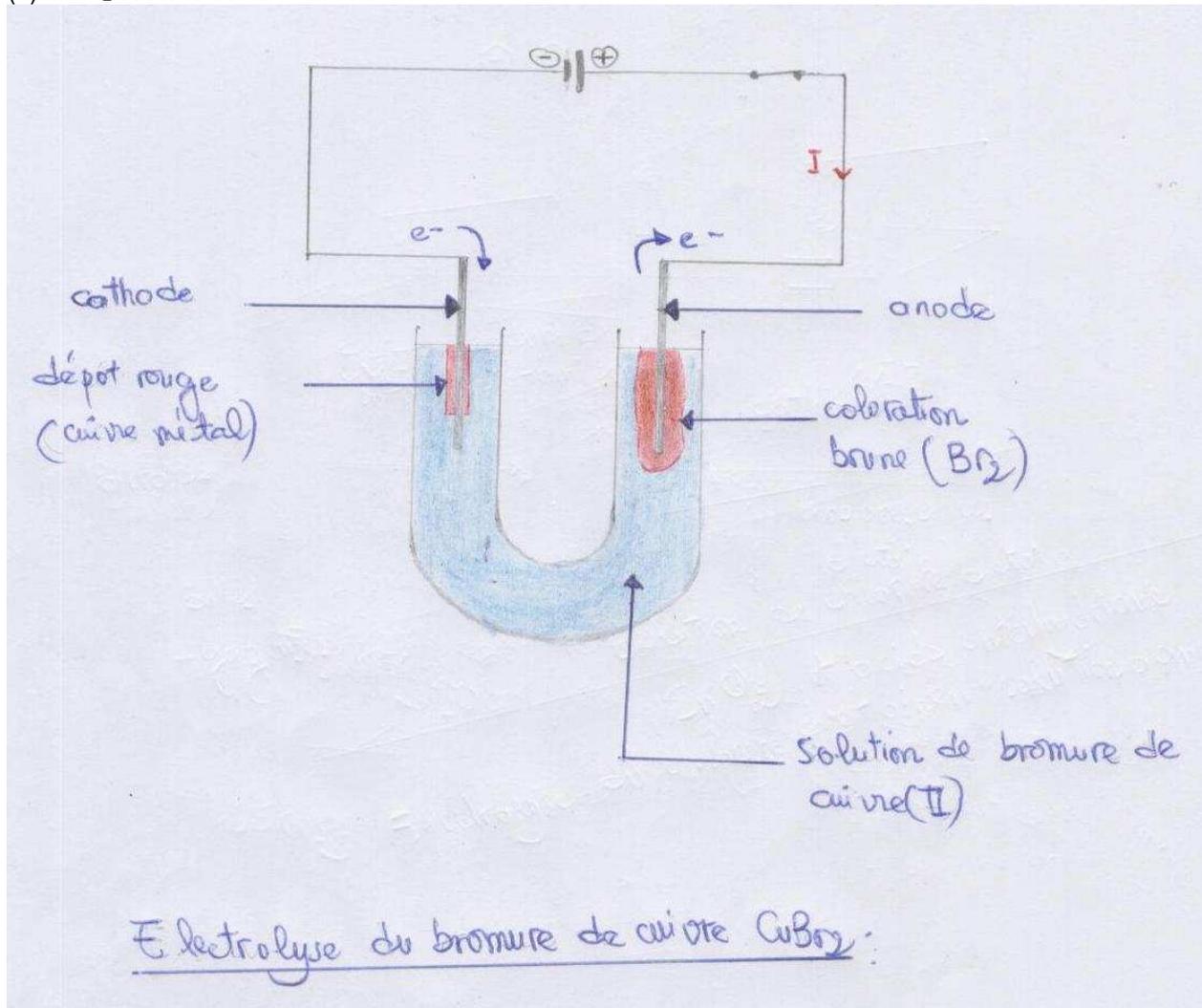
LES TRACES ECRITES

1. ELECTROLYSE :

1.1 REACTION 'OXYDOREDUCTION DANS L'ELECTROLYSEUR :

1.1.1 EXPERIENCE :

Plongeons deux électrodes de graphite (électrodes inattaquables) dans une solution de bromure de cuivre (II) CuBr_2 contenu dans un tube en U.



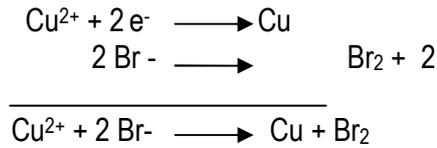
1.1.2 OSERVATION :

Une coloration jaunâtre puis brune apparaît autour de l'anode, elle caractérise le Br_2 . Au bout de quelques minutes, on arrête l'électrolyse, on sort la cathode et on voit qu'elle est recouverte d'un dépôt rouge de métal de cuivre.

1.1.3 INTERPRETATION :

les réducteurs présents en solution sont H_2O et Br^- , les oxydants Cu^{2+} et H_2O
 Cu^{2+} est l'oxydant le plus fort il est réduit en Cu métal
 Br^- est le réducteur le plus fort il est oxydé en dibrome Br_2

L'équation bilan de la réaction est :



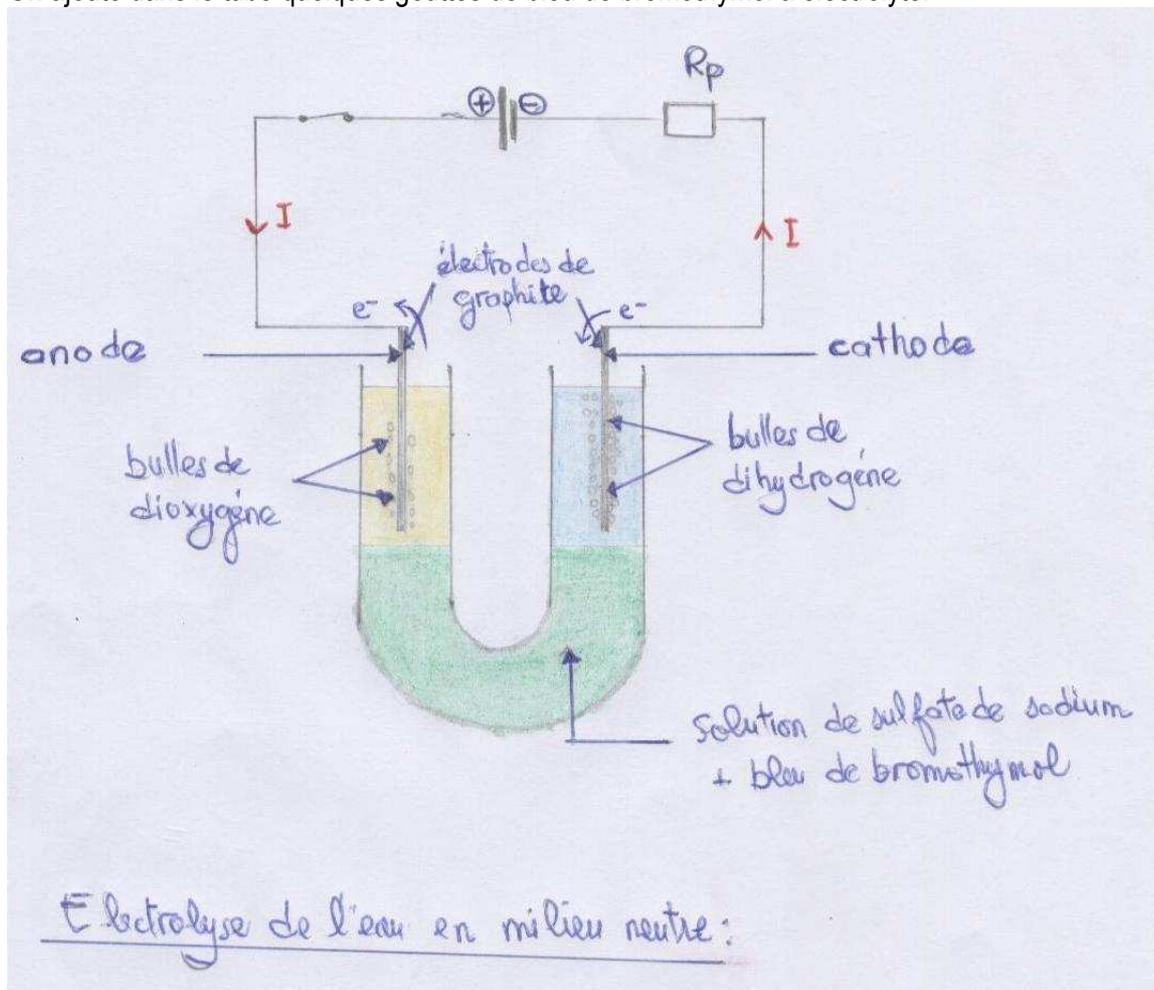
1.1.4 **CONCLUSION :**

La réaction qui s'effectue dans le catalyseur est la réaction inverse de la réaction spontanée. Elle est exothermique.

1.2 **REACTION AUX ELECTRODES :**

1.2.1 **EXPERIENCE :**

On plonge deux électrodes de graphite dans une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans un tube en U. On ajoute dans le tube quelques gouttes de bleu de bromothymol à électrolyte.



1.2.2 **OBSERVATION :**

Des dégagements gazeux apparaissent aux électrodes tandis que la solution vire au bleu du côté de la cathode et au jaune du côté de l'anode.

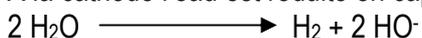
1.2.3 **INTERPRETATION :**

A la cathode il s'effectue une réduction : c'est la réduction cathodique

A l'anode il s'effectue une oxydation : c'est l'oxydation cathodique

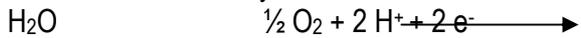
Les espèces chimiques sont H_2O , Na^+ , SO_4^{2-} .

A la cathode l'eau est réduite en captant des électrons



C'est la réduction cathodique et le milieu devient basique (présence de HO⁻)

A l'anode l'eau est oxydée en fournissant des électrons



C'est l'oxydation anodique (présence d'ion H⁺)

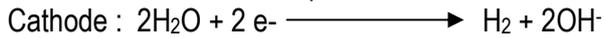
REMARQUE :

Ni les ions Na⁺, ni les ions SO₄²⁻ ne participent aux réactions aux électrodes.

Il s'est formé autant d'ion H⁺ à l'anode que d'ion OH⁻ à la cathode.

Equation bilan de l'électrolyse

On additionne les deux équations des réactions aux électrodes



T



REMARQUE :

Le bilan des électrolyses de l'eau en milieu acide (acide sulfurique), en milieu basique (hydroxyde de sodium) et en milieu neutre (sulfate de sodium) est le même : décomposition de l'eau en H₂ à la cathode et O₂ à l'anode.

1.2.3 REGLE DE PREVISION :

Plusieurs oxydants et réducteurs sont présents en général dans la solution. On prend en compte toutes les espèces présentes y compris l'eau de la solution et le métal des électrodes.

En général c'est l'oxydant le plus facile à réduire c'est-à-dire l'oxydant le plus fort qui est réduit à la cathode.

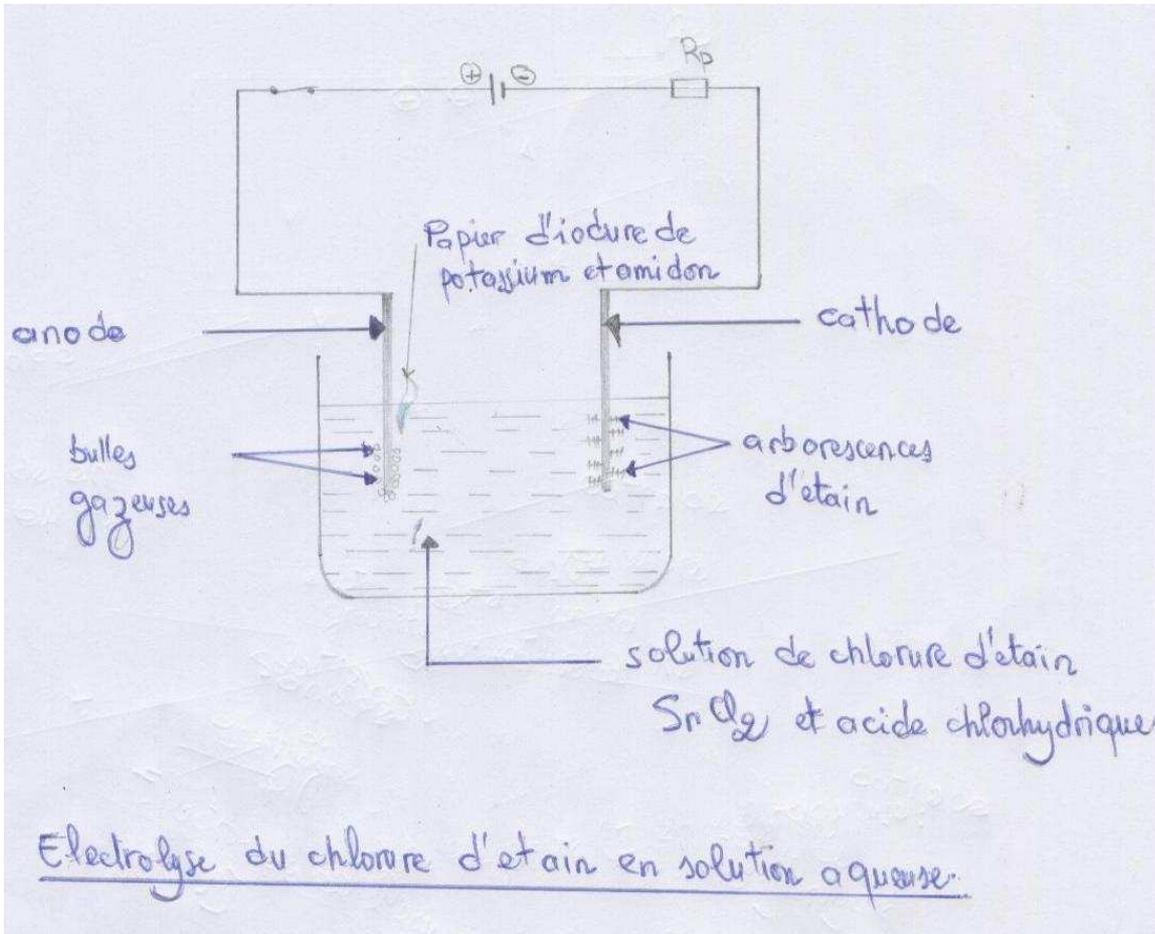
Le réducteur le plus facile à oxyder c'est-à-dire réducteur le plus fort qui est oxydé à l'anode.

Autrement dit, c'est l'oxydant du couple de plus haut potentiel standard qui subit la réduction et le réducteur du couple de plus bas potentiel standard qui s'oxyde.

1.2 PHENOMENE DE SURTENSION :

1.3.1 EXPERIENCE :

Plongeons deux électrodes de graphite dans une solution de chlorure d'étain SnCl_2 acidifié par l'acide chlorhydrique HCl celui-ci empêche la précipitation de l'hydroxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OH})_2$



1.3.2 INTERPRETATION :

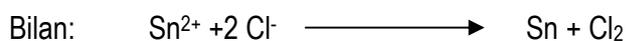
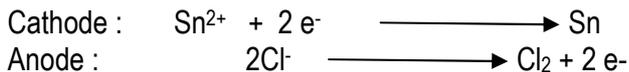
Le diagramme des couples présents en solution laisse prévoir a priori la réduction de l'eau à la cathode et son oxydation à l'anode. Ces réactions sont en effet très lentes et ne se produisent presque pas.

Il faut tenir compte des surtensions.

Avec une tension de 0,2 V, le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ passe en dessous du couple Sn^{2+}/Sn apparaît comme l'oxydant le plus fort.

Avec une surtension de 0,4 V, le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ passe au dessus du couple Cl_2/Cl^- et Cl^- se comporte comme le réducteur le plus fort.

Les réactions aux électrodes et le bilan s'écrivent



1.3.3 NOTION DE SURTENSION :

La classification utilisant les potentiels standard n'est en général pas suffisante. C'est le potentiel réel dépendant des concentrations et du pH qu'il faudra faire intervenir.

En outre, un autre phénomène apparaît lorsqu'il y'a un dégagement gazeux. Si la réaction prévue est très lente elle n'a pratiquement pas lieu et elle est « remplacée » par une autre moins probable mais dont la vitesse est beaucoup plus grande.

Ainsi l'oxydation anodique de l'eau est lente et tout se passe comme si le potentiel du couple O_2/H_2O était augmenté d'environ 0,4 V ; on dit qu'il y'a pour le couple O_2/H_2O , une surtension de 0,4 V. De même la réduction cathodique de l'eau est lente et cela se traduit par une diminution du potentiel du couple H_2O/H_2 de 0,2 V environ, on dit qu'il y'a pour le couple H_2O/H_2 une surtension de 0.2 V. Dans le diagramme ces surtensions déplacent les couples O_2/H_2 et H_2O/H_2 conduisant, dans certains cas, à remplacer l'oxydation ou la réduction par d'autres de réactions

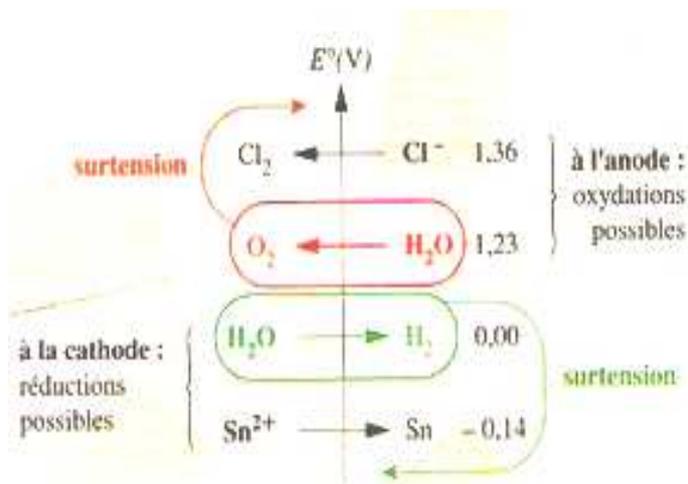
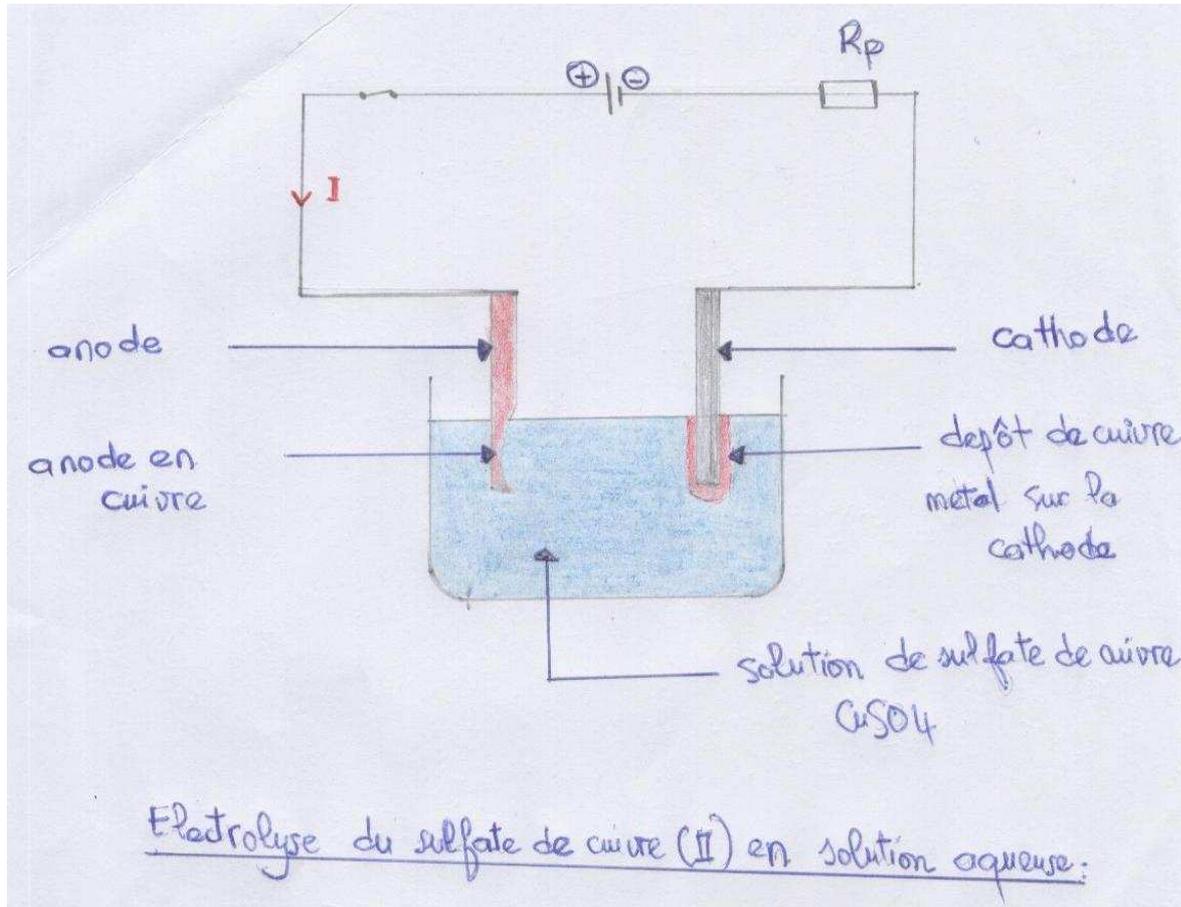


Diagramme pour l'électrolyse du chlorure d'étain en solution aqueuse

2. ELECTROLYSE À ANODE SOLUBLE :

2.1 EXPERIENCE :

Soit un électrolyseur comportant une anode en cuivre et une cathode en graphite. On plonge ces deux électrodes dans une solution de sulfate de cuivre (II) CuSO_4



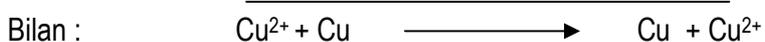
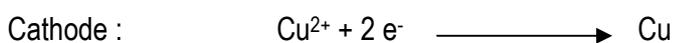
2.2 OBSERVATION :

On n'observe aucun dégagement gazeux ; on sort la cathode au bout de quelques minutes d'électrolyse et on constate qu'elle s'est recouverte d'un dépôt rouge de cuivre métal ; l'anode elle est largement rongée.

2.3 INTERPRETATION :

Il y'a trois réducteurs présents : SO_4^{2-} , H_2O et Cu , le cuivre de l'anode. C'est celui-ci le réducteur le plus fort et qui s'oxyde en ion Cu^{2+} .

L'oxydant le plus fort est Cu^{2+} qui est réduit en cuivre métal du côté de l'anode.

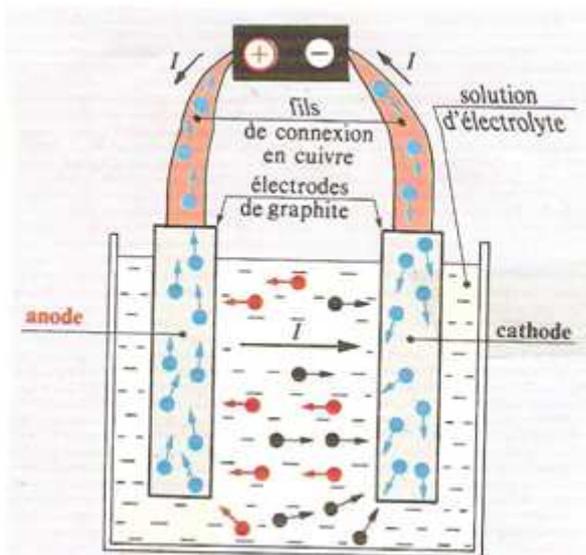


Tout se passe comme si le cuivre de l'anode était transporté à la cathode : la concentration de la solution reste inchangée.

Une électrolyse à anode soluble réalise le transport du métal de l'anode sur la cathode.

3. ASPECTS QUANTITATIFS DE L'ELECTROLYSE :

3.1 EXPERIENCE :



3.2 ONMIGRATION DES IONS :

La solution de bromure de cuivre (II) contient les ions cuivre (II) Cu^{2+} , et bromure Br^- ; le champ électrique E qui règne entre les deux électrodes de graphite provoque un tirage électrolytique des ions sous l'effet du champ E , une particule de charge q est soumise à la force $F = q.E$

Des ions Cu^{2+} se déplacent donc dans le sens de E ; c'est à dire vers la cathode ; les ions Br^- migrent, en sens inverse, vers l'anode.

Dans les électrodes et dans le circuit extérieur, les porteurs de charge sont des électrons ; ils circulent de l'anode vers la cathode.

La neutralité de la solution n'est maintenue que, si à tout instant, les quantités de matière d'électrons échangées à l'anode et à la cathode sont les mêmes.

3.3 QUANTITE DE MATIERE APPARAISSANT AUX ELECTRODES :

C'est la quantité de produits apparus aux électrodes connaissant la quantité d'électricité qui a circulé lors de l'électrolyse.

La quantité d'électricité qui traverse un circuit parcouru par un courant d'intensité constante I pendant un temps t

$$Q = I \times t$$

$$Q = n \times e$$

n = nombre d'électrons dans le circuit pendant le même temps t

n est très grand on calcule le nombre de mole N

$N = n / \mathcal{N}$ ce qui implique que $n = N \times \mathcal{N}$

d'où $Q = n \times e = N \times \mathcal{N} \times e$

AN : $\mathcal{N}e = 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19} = 96500 \text{ C}$

Le faraday est la quantité d'électricité portée par une mole d'électrons.

En valeur absolue $1F = 96500 \text{ C}$

4. **APPLICATIONS :**

4.1 **GALVANOMETRIE :**

Elle consiste en la reproduction d'objets à partir d'une moule celui-ci sert de cathode. On prend une empreinte de cet objet pour que ce moule puisse servir de cathode on le rend conducteur en métallisant sa surface. Le moule se recouvre ainsi d'un dépôt peu adhérent qu'on détache par la suite. Dans ce cas c'est généralement du cuivre qui est déposé.

Un procédé de ce genre est utilisé pour fabriquer des clichés d'imprimerie permettant la reproduction de figure, et pour fabriquer des médailles ou des disques.

4.2 **AFFINAGE :**

De nombreux métaux (argent, or, étain, nickel, chrome, cuivre ...) peuvent être déposés par électrolyse sur un support métallique.

Le principe est celui d'une électrolyse à anode soluble ; l'anode est constituée par le métal à déposer et l'électrolyte est un sel de ce métal auquel on adjoint divers produits destinés à améliorer la qualité de l'adhérence du dépôt.

4.3 **GALVANOSTEGIE :**

Elle est l'opérateur qui consiste à former une couche métallique mince sur un objet soit pour le protéger de la corrosion, soit pour améliorer son esthétique.

CONCLUSION :

En guise de conclusion, on peut dire que l'électrolyse est le siège des réactions d'oxydoréduction, au voisinage des électrodes sous l'effet du courant électrique imposé par un générateur externe.

Une étude expérimentale nous a permis de la résumer en quelques points principaux que sont :

Elle est une réaction non naturelle

Elle est réaction endoénergétique ;

Elle ne se produit que grâce à l'énergie fournie par générateur.

Le générateur pompe des électrons à l'anode .Elle envoie des électrons vers la cathode.

Le nombre d'électrons mis en jeu à la cathode est identique au nombre d'électrons mis en jeu à l'anode.

Nous avons présenté quelques applications d'électrolyse pour mieux illustrer son utilité et plus particulièrement dans l'aspect industriel.

Ce présent document à œuvre humaine est certes imparfait mais nous a permis d'apporter notre participation à l'étude l'électrolyse. Cette étude permettra de mieux mettre en évidence l'utilité de la chimie dans la vie courante.

EVALUATION :

Exercice n°1 :

Un électrolyseur contient une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II). Ses électrodes sont en graphite.

Quelles sont les réactions qui se produisent aux électrodes ?

Potentiels standards:

$$E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V} ; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V} ; E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V} ; E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2.01 \text{ V}$$

Exercice n°2:

Lorsqu'on électrolyse le chlorure de zinc ZnCl_2 en solution aqueuse avec des électrodes inattaquables en graphite, on observe que du dichlore se dégage à l'anode.

En utilisant les potentiels standard ci-dessous, montrer qu'il existe un phénomène de surtension sur chacune des électrodes.

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V}$$

Exercice n°3

On désire nickeler, sur ses deux faces, une plaque métallique de surface $S = 500 \text{ cm}^2$ en réalisant un dépôt électrolyte d'épaisseur $e = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

1. Quelle masse de nickel doit-on déposer ? Sachant que la masse volumique du nickel est $\rho(\text{nickel}) = 8700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
2. Quelle quantité d'électricité doit faire circuler pour que se réalise le dépôt de cette masse de nickel ?
3. L'intensité du courant est constante et égale à 5.0 A. Pendant combien de temps faut-il le faire passer dans la cuve à électrolyse ?

$$\text{Données : } M_{\text{Ni}} = 58.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad 1F = 96500 \text{ C}$$

CORRECTION :

Exercice n°1 :

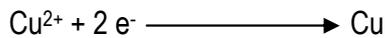
Les réactions qui se produisent aux électrodes :



A l'anode:



Les réactions prévisibles:



Exercice n°2

Les réactions prévisibles sont:

A la cathode: $\text{H}_2\text{O} + 2 e^{-} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ car $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est le couple le plus fort.

A l'anode : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^{+} + 2 e^{-}$ car $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est le couple le plus faible.

Mais avec une surtension de 0.14 V le couple $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$ passe en dessous et devient le couple le plus faible. Ainsi à l'anode on aura: $2 \text{Cl}^{-} \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 e^{-}$

Sur la cathode, avec une surtension de 0.77V le couple Zn^{2+}/Zn devient le couple le plus fort et la réaction suivante se déroule : $\text{Zn}^{2+} + 2 e^{-} \longrightarrow \text{Zn}$.

D'où un dégagement de Cl_2 à l'anode et formation de Zinc à la cathode.

Exercice n°3 :

1 La masse de nickel.

$$V=2\text{Se}$$

$$S=500\text{cm}^2=500.10^{-4} \text{ m}^2$$

$$e = 10\mu\text{m}=10.10^{-6} \text{ m}$$

$$V=2 \times 500 \times 10^{-4} \times 10 \times 10^{-6} = 10^{-6} \text{ m}^3$$

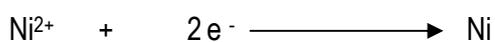
D'où la masse :

$$M=\rho V$$

$$\text{AN : } M=8700 \times 10^{-6} = 8,7.10^{-3} \text{ kg} = 8,7 \text{ g}$$

2 La quantité d'électricité.

L'équation bilan de la réaction :



$$1 \text{ mol} \qquad 2 \text{ mol}$$

Le nombre de mole de nickel :

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\text{AN: } n = \frac{8.7}{58.7} = 0,148 \text{ mol}$$

La quantité d'électrons :

$$n = 2 \times 0,148 = 0,296 \text{ mol}$$

$$Q = n \times F \quad \text{AN: } Q = 0.296 \times 96500 = 2,86 \cdot 10^4 \text{ C}$$

3. La durée:

$$Q = I t \rightarrow t = \frac{Q}{I}$$

$$\text{AN: } t = \frac{2.86 \cdot 10^4}{5} = 5,72 \cdot 10^3 \text{ S}$$

BIBLIOGRAPHIE:

Tomasino A et alliés (1994) **CHIMIE 1S** NATHAN PARIS.

Durupthy A ET alliés (1988) **CHIMIE 1s et E** Hachette, PARIS. Collection eurin- giè.

Besnard .J et alliés (1994) **CHIMIE PREMIERE S**, HATIER PARIS.

Programme officiel Août 2008.