

Transformations forcées (Electrolyse)



1. Electrolyse :

Une réaction qui se déroule dans le sens opposé à l'évolution spontanée est une évolution forcée. Cette réaction s'appelle électrolyse et s'arrête dès que l'on stoppe le générateur qui apporte l'énergie nécessaire

NB :

- Le courant imposé est inverse à celui qui serait observé lorsque le système évolue spontanément.
- Dans une électrolyse :
 - L'électrode reliée au pôle - du générateur électrique est le siège d'une **réduction** ; il s'agit de la **cathode** :
 - L'électrode reliée au pôle + du générateur électrique est le siège d'une **oxydation** ; il s'agit de l'**anode** :
- Pour une transformation forcée, le **quotient de réaction du système chimique s'éloigne de la constante d'équilibre**.

A retenir: on doit savoir :

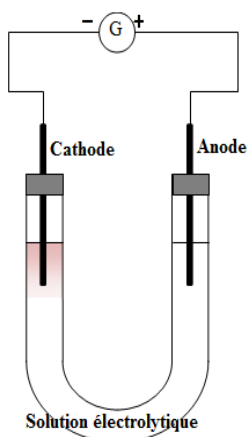
- Les espèces chimiques en solution (soluté, solvant et électrodes)
- Les couples redox intervenants
- Toutes les réactions possibles au niveau des électrodes :
 - A l'anode (**pole +**) se produit une oxydation de tout réducteur à l'exception des ions positifs
 - A la cathode (**pole -**) se produit une réduction de tout oxydant à l'exception des ions négatifs
- Les réactions qui se produisent au niveau des électrodes

2. Exemple:

Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl

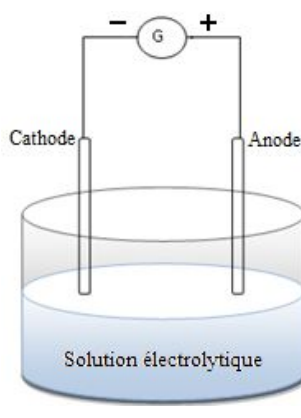
On introduit dans un tube en U une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$). Deux électrodes en graphite plongées dans la solutions et reliées chacune à l'une des bornes (positive ou négative) d'un générateur de tension continue G.

Montage expérimentale



Tube en U

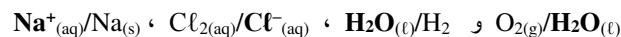
Ou



Les espèces chimiques en solutions :

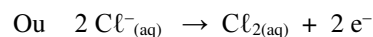
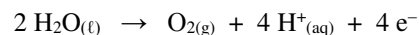
Soluté	Solvant	Electrodes
$\text{Na}^+ , \text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O} , \text{H}_3\text{O}^+$ et OH^-	Graphite

Les couples redox intervenant :

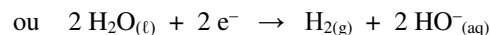
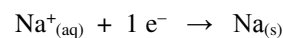


Toutes les réactions possibles au niveau des électrodes :

- A l'anode se produit oxydation d'un réducteur :



- A la cathode se produit réduction d'un oxydant :

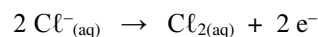


Après plusieurs minutes de fonctionnement, on constate :

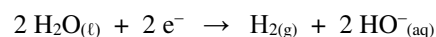
- À l'anode, il s'est formé un dégagement gazeux de dichlore Cl_2 (Décoloration de l'indigo initialement bleu).
- À la cathode, il s'est formé un dégagement de dihydrogène H_2 (détonation en présence d'une flamme) et il est apparu des ions hydroxyde OH^- (Phénolphthaléine prend une coloration rose).

Les réactions qui se produisent au niveau des électrodes :

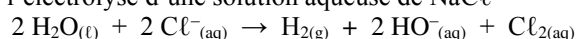
- A l'anode se produit oxydation des ions chlorure Cl^- :



- A la cathode se produit réduction de l'eau H_2O :



Equation bilan de l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl



EXERCICE 1

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$, en mettant cette solution dans un électrolyseur et en faisant circuler un courant continu d'intensité $I = 0,7 \text{ A}$ entre les deux électrodes (A) et (B) de l'électrolyseur pendant la durée $\Delta t = 60 \text{ min}$.

On observe pendant l'électrolyse la formation d'un dépôt métallique de plomb sur l'électrode (A) et un dégagement gazeux de dioxygène au niveau de l'électrode (B).

Données :

- Les couples mis en jeu sont : $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Pb}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$;
- La constante de Faraday : $1F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Le volume molaire du gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Recopier le numéro de la question et écrire à côté la réponse juste parmi les quatre réponses proposées, sans aucune justification, ni explication.

1. L'électrolyse étudiée est une transformation :

- physique
- forcée
- spontanée
- acide-base

2. Pendant cette électrolyse :

- L'électrode (A) constitue l'anode et à son voisinage le plomb s'oxyde.
- L'électrode (A) constitue la cathode et à son voisinage les ions plomb se réduisent.
- L'électrode (B) constitue l'anode et à son voisinage se produit une réduction.
- L'électrode (B) constitue la cathode et à son voisinage l'eau se réduit.

3. La réaction qui se produit au niveau de l'électrode (B) est :

- $\text{Pb}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^{-}$
- $2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^{-}$
- $6\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{+} + 4e^{-}$
- $6\text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \longrightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{+} + 4e^{-}$

4. Le volume $v(\text{O}_2)$ du dioxygène formé pendant la durée Δt est :

- $v(\text{O}_2) \approx 0,16 \text{ mL}$
- $v(\text{O}_2) \approx 0,16 \text{ L}$
- $v(\text{O}_2) \approx 0,64 \text{ mL}$
- $v(\text{O}_2) \approx 0,64 \text{ L}$

EXERCICE 2

Parmi les applications de l'électrolyse, on trouve la couverture des métaux par une fine couche d'un métal afin de les protéger de la corrosion ou de les embellir.

L'objectif de cette partie de l'exercice est d'étudier l'argenture d'une plaque de cuivre par électrolyse.

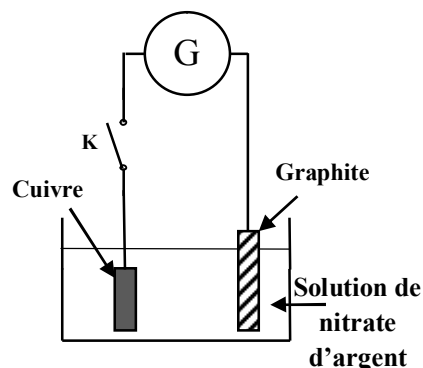
Données :

- Les couples mis en jeu : $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$;
- $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- Masse molaire atomique de l'argent : $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On plonge totalement une plaque de cuivre dans une solution de nitrate d'argent $\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+} + \text{NO}_{3(\text{aq})}^{-}$ et on la relie par un fil conducteur à l'une des deux bornes d'un générateur G. L'autre borne est reliée à une électrode de graphite comme l'indique la figure ci-contre.

Lors de la fermeture de l'interrupteur K, le générateur G délivre au circuit un courant électrique, d'intensité constante $I = 0,4 \text{ A}$, pendant une durée $\Delta t = 70 \text{ min}$. Le gaz dioxygène O_2 se dégage au niveau de l'électrode de graphite et le métal argent se dépose uniformément sur la plaque de cuivre.

On considère que les ions nitrate ne réagissent pas au cours de l'électrolyse.



Recopier, sur la feuille de rédaction, le numéro de la question et écrire à coté, parmi les réponses proposées, la réponse juste sans aucune explication ni justification.

1- Au cours de l'argenture par électrolyse :

- La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.
- La plaque de cuivre représente l'anode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.
- La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne négative du générateur G.
- La plaque de cuivre représente la cathode, elle est reliée à la borne positive du générateur G.

2- L'équation chimique de la réaction à l'électrode de graphite s'écrit sous la forme :

- $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})}$
- $2\text{O}_{(\text{aq})}^{2-} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$
- $6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + 4\text{e}^-$
- $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$

3- La masse $m(\text{Ag})$ de l'argent déposé sur la plaque de cuivre pendant la durée Δt est :

- $m(\text{Ag}) \approx 30 \text{ mg}$
- $m(\text{Ag}) \approx 1,9 \text{ g}$
- $m(\text{Ag}) \approx 0,5 \text{ g}$
- $m(\text{Ag}) \approx 1,9 \text{ mg}$

EXERCICE 3

Dnnées : Constante de Faraday : $F = 96500\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ahmed et Myriam ont réalisé la pile électrique de schémas conventionnel suivant

$\ominus \text{Zn}(\text{s}) / (\text{Zn}^{2+} // \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{s})) \oplus$ et l'ont montée dans le circuit représenté dans la figure 2 qui comprend un panneau solaire, deux ampèremètres et un interrupteur K.

- Le becher 1 contient 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration en ions Cu^{2+} : $[\text{Cu}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Le becher 2 contient 150 mL d'une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration en ions Zn^{2+} : $[\text{Zn}^{2+}]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1 - la transformation spontanée

A l'instant $t = 0$, Myriam a basculé l'interrupteur K dans la position 1 ; L'ampèremètre indique alors le passage d'un courant d'intensité constante.

1.1- Préciser l'électrode qui joue le rôle de la cathode.

1.2- Calculer la quantité d'électricité Q qui passe dans

le circuit pour que la concentration des ions Cu^{2+} dans le bécher 1 soit $[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2 - La transformation forcée

Lorsque la concentration des ions Cu^{2+} est devenue

$[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Ahmed a basculé à l'instant

$t = 0$ l'interrupteur K dans la position 2 pour recharger la pile ;

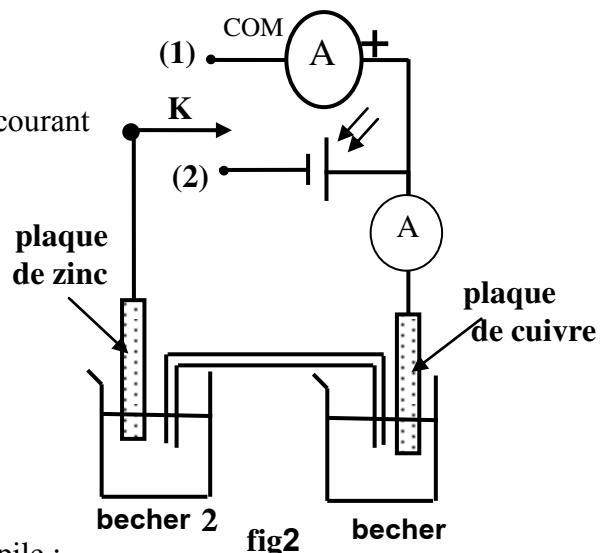
Il constate que le panneau solaire fait passer dans le circuit un courant électrique continu d'intensité constante $I = 15,0 \text{ mA}$.

2.1- Indiquer l'électrode qui joue le rôle de la cathode.

2.2- Écrire l'équation bilan de la réaction qui a lieu .

2.3- Calculer la durée Δt nécessaire pour que la concentration des ions Zn^{2+} devienne

$[\text{Zn}^{2+}]_{\Delta} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



EXERCICE 4

On fait déposer une couche métallique sur des métaux tels que le fer , le cuivre, l'acier... pour les protéger contre les corrosions ou les rendre plus résistant ou améliorer leur aspect .

L'objectif de cette partie consiste à étudier le recouvrement d'une lame de fer par une couche de nickel à l'aide de l'électrolyse .

Données :

La masse volumique du nickel : $\mu=8,9.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Les masses molaires : $M(\text{Ni})=58,7\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{O})=16\text{g.mol}^{-1}$; $M(\text{S})=32\text{g.mol}^{-1}$

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

On réalise une électrolyse pour recouvrir une lame rectangulaire mince de fer dont l'épaisseur est négligeable, de longueur $L = 10\text{cm}$ et de largeur $\ell = 5\text{cm}$ par une couche de nickel d'épaisseur e sur chacune des deux faces de la lame .

Pour cela , on immerge totalement la lame de fer et une tige en platine dans un récipient contenant une solution de sulfate de nickel II ($\text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) de concentration massique $C_m = 11\text{g.L}^{-1}$ et de volume $V=1,0 \text{ L}$.

On relie le pôle négatif d'un générateur à la lame de fer et son pôle positif à la tige de platine . Un courant électrique d'intensité constante $I=8,0\text{A}$ passe alors dans le circuit.

Cet électrolyse dure 25 min.

1- Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu au niveau de la cathode .

2- Calculer la quantité de matière du nickel nécessaire pour ce recouvrement. En déduire la valeur de l'épaisseur e .

3-Quelle est la concentration molaire effective des ions nickel II dans la solution à la fin de ce recouvrement ?

EXERCICE 5

La préparation de certains métaux se fait par l'électrolyse de solution aqueuses qui contiennent les cations de ces métaux.

Plus de 50% de la production mondiale du zinc est obtenue par électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée par l'acide sulfurique.

Données :

- Masse molaire du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ mol.L}^{-1}$;

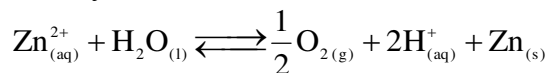
- Constante de Faraday : $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

- volume molaire dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24,0 \text{ L.mol}^{-1}$.

La cellule de l'électrolyseur est constituée de deux électrodes et d'une solution de sulfate de zinc acidifiée.

Un générateur électrique appliquant entre les deux électrodes une tension constante permet d'obtenir un courant d'intensité $I = 8,0.10^4 \text{ A}$.

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



1- Ecrire la demie-équation électronique correspondant à la formation du zinc et celle correspondante à la formation du dioxygène.

2- Déterminer, en justifiant la réponse , le pôle du générateur qui est lié à l'électrode au niveau de laquelle se dégage le dioxygène .

3- L'électrolyse commence à l'instant $t_0 = 0$.

A un instant t la charge électrique qui a été transportée dans le circuit est $Q = I.\Delta t$ avec $\Delta t = t - t_0$.

On désigne par x l'avancement de la réaction à l'instant t . Montrer que $I = \frac{2.F.x}{\Delta t}$

4- Calculer la masse du zinc formée pendant $\Delta t=12\text{h}$ de fonctionnement de l'électrolyseur .