

S'autoévaluer

Définitions, réactions aux électrodes

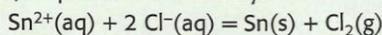
1. VRAI-FAUX

Parmi les affirmations suivantes, repérer celles qui sont incorrectes et les corriger :

1. L'électrolyse est une transformation spontanée.
2. Lors d'une électrolyse, il s'effectue une réduction à l'anode.
3. Lors d'une électrolyse à courant d'intensité constante d'une solution de sulfate de cuivre(II) :
 - a. le dépôt de cuivre s'effectue à la cathode ;
 - b. la masse du dépôt n'est pas proportionnelle à la durée d'électrolyse ;
 - c. la masse du dépôt est proportionnelle à l'intensité du courant.
4. Lors de l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc, un dégagement de dihydrogène, résultant de la réduction de l'eau, peut accompagner un dépôt métallique à la cathode.
5. L'anodisation de l'aluminium est une oxydation.

2. QCM

On réalise pendant la durée Δt l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain ; l'équation de l'électrolyse s'écrit :



Soit I l'intensité du courant d'électrolyse et U la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Pour chacune des questions suivantes, choisir la ou les bonnes réponses :

1. La quantité d'électrons $n(e^-)$ mis en jeu vaut :

a. $n(e^-) = \frac{1}{2} n(\text{Cl}^-)$	b. $n(e^-) = 2 n(\text{Sn}^{2+})$
c. $n(e^-) = n(\text{Cl}^-)$	d. $n(e^-) = n(\text{Cl}_2)$
2. La quantité d'électricité Q mise en jeu vaut :

a. $Q = U \cdot I \cdot \Delta t$	b. $Q = I \cdot \Delta t$
c. $Q = U \cdot \Delta t$	d. $Q = n(e^-) \cdot F$
3. L'énergie électrique W consommée lors de l'électrolyse vaut :

a. $W = Q \cdot U$	b. $W = U \cdot \Delta t$
c. $W = U \cdot I \cdot \Delta t$	d. $W = n(e^-) \cdot F \cdot U$

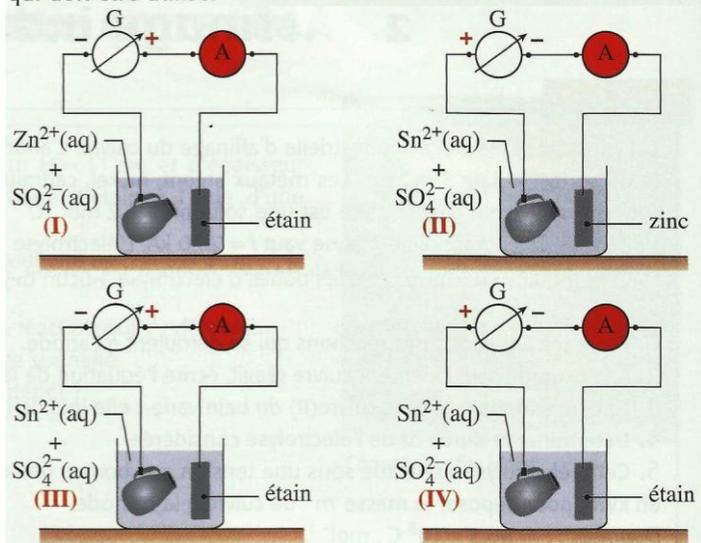
Réalisation pratique d'une électrolyse

3. Électrolyse au laboratoire

1. Faire le schéma légendé du montage utilisé pour réaliser l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec électrodes de graphite sachant que l'on souhaite mesurer la tension aux bornes de l'électrolyseur et l'intensité du courant qui parcourt le circuit.
2. Sachant qu'il se dépose du cuivre et se dégage du dioxygène au cours de cette électrolyse, écrire les équations des réactions aux électrodes et l'équation globale d'électrolyse.

4. Choix d'un montage

En procédant par électrolyse à anode soluble, on souhaite réaliser l'étamage (dépôt d'étain Sn) d'un petit vase. Parmi les différents montages présentés ci-après, indiquer celui qui doit être utilisé.



Utiliser les acquis

5. Anodisation de l'aluminium

On considère l'anodisation d'une plaque d'aluminium de surface totale $S = 4,50 \text{ m}^2$. Cette plaque est, dans un premier temps, décapée puis traitée par électrolyse. Le décapage comprend :

- un *dégraissage* à l'acétone,
- un *lavage* avec une solution concentrée de soude,
- un *rinçage* à l'eau courante,
- un *lavage* dans une solution d'acide nitrique,
- un *rinçage* abondant à l'eau courante.

Pour l'électrolyse, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la cathode est une lame de plomb et l'anode la plaque d'aluminium décapée. L'intensité du courant d'électrolyse est de 150 A . On admettra qu'en fin d'électrolyse l'anode s'est recouverte d'une couche d'alumine Al_2O_3 d'épaisseur $20 \mu\text{m}$ et de masse volumique $3,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1. Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'eau pour dégraisser la plaque d'aluminium ?
2. Lors du lavage à la soude, le métal aluminium est attaqué par les ions hydroxyde ; il se forme du dihydrogène et des ions tétrahydroxoaluminate(III) $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Écrire l'équation de cette réaction. **SOS**
3. Le lavage à l'acide nitrique a pour but d'éliminer toute trace d'ions HO^- . Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
4. Lors de l'électrolyse, l'aluminium est oxydé et l'eau est réduite. Écrire les équations correspondantes puis l'équation globale de l'électrolyse. **SOS**
5. Calculer la durée de l'électrolyse réaliser dans les conditions de l'anodisation.
6. Expérimentalement, on constate qu'il est nécessaire de faire croître en permanence la tension aux bornes de l'électrolyseur afin de maintenir l'intensité constante. Proposer une interprétation. **SOS**

6. Étamage industriel de l'acier

On considère l'étamage électrolytique de boîtes de conserves en fer de surface $S = 300 \text{ cm}^2$. L'électrolyte est une solution de sulfate d'étain(II) SnSO_4 à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide sulfurique à $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; divers additifs permettent une bonne adhésion de l'étain sur l'acier lors du chauffage final de la plaque après électrolyse. La cathode est constituée de la boîte de fer de surface S et l'anode est en étain. L'intensité I du courant d'électrolyse vaut $2,40 \text{ A}$ et la tension U aux bornes de l'électrolyseur est de $2,50 \text{ V}$. Le dépôt réalisé a une épaisseur e de $1,00 \mu\text{m}$. La masse volumique de l'étain est $\mu = 7,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les ions sulfate ne donnent aucune réaction aux électrodes.

1. Faire un schéma légendé de l'électrolyse en précisant le sens de circulation des différents porteurs de charges.
2. Écrire les équations des réactions susceptibles de se produire aux électrodes.
3. En admettant, en première approximation, qu'aucun gaz ne se dégage aux électrodes, déterminer :
 - a. l'équation globale de cette électrolyse ;
 - b. la durée minimale de la manipulation pour réaliser le dépôt ;
 - c. l'énergie électrique consommée au cours de cette opération par l'électrolyseur.
4. En réalité, on constate que la durée nécessaire pour obtenir un dépôt de $1,00 \mu\text{m}$ est supérieure à celle calculée à la question 3. a. Proposer une interprétation justifiant ce résultat. **SOS**

7. Électrozingage industriel

On considère l'électrozingage industriel de seaux en acier de surface $S = 4\,000 \text{ cm}^2$; on souhaite réaliser un dépôt de zinc de $e = 5,00 \mu\text{m}$. L'intensité I du courant d'électrolyse est de $25,0 \text{ A}$ et la tension U aux bornes des électrodes est de $1,20 \text{ V}$; l'électrolyte utilisé a été obtenu en dissolvant par litre de solution, 250 g de chlorure d'ammonium et de zinc $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{Cl}_2$ et 50 g de chlorure d'ammonium NH_4Cl . La cathode est constituée d'un seau et l'anode est du zinc pur ; la masse volumique du zinc est $\mu = 7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Les ions ammonium sont ici des ions spectateurs.

Dans un premier temps, nous admettrons que seul l'élément zinc

participe aux réactions se déroulant aux électrodes.

- Déterminer la formule et la concentration des espèces présentes dans la solution avant électrolyse.
- Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes.
- Calculer la durée minimale de cette électrolyse pour obtenir le dépôt souhaité et l'énergie électrique consommée pour cela.
- Une observation soignée des électrodes montre que des gaz se dégagent faiblement aux deux électrodes. À partir de la composition qualitative de la solution, identifier ces gaz et écrire les équations de leurs réactions de formation. **SOS**
- En raison de la formation de ces gaz, le dépôt de zinc à la cathode s'effectue avec un rendement de 90 %. En déduire :

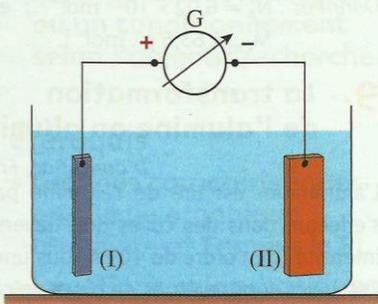
- la durée réelle de l'électrolyse ; **SOS**
- l'énergie électrique consommée par l'électrolyseur.

8. Purification du cuivre

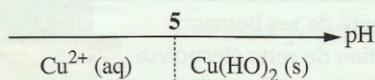
D'après Bac, Polynésie, juin 2006

Le cuivre utilisé pour la fabrication des conducteurs électriques doit être pur à 99,99 %. La purification des métaux par électrolyse est possible grâce à l'emploi d'une anode soluble : le métal impur (minerai de cuivre contenant 98 à 99,5 % de cuivre) constitue l'anode. Ce métal subit une oxydation et passe à l'état d'ions en solution. Les impuretés libérées tombent au fond de l'électrolyseur. À la cathode, les ions cuivre(II) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ en solution subissent une réduction, le métal très pur se dépose. La solution électrolytique contient des ions cuivre(II), $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, des ions sulfate $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et de l'acide sulfurique.

A. Le schéma, ci-contre illustre le montage d'une telle électrolyse.



- Compléter ce schéma en indiquant le sens du courant électrique I , le sens de déplacement des électrons e^- , le sens de déplacement des ions positifs (cations), le sens de déplacement des ions négatifs (anions), l'anode et la cathode.
- La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est-elle une réaction d'oxydoréduction spontanée ou forcée ? Justifier la réponse.
- Écrire les équations des transformations qui se déroulent aux électrodes.
- En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui se produit dans l'électrolyseur.
- Pourquoi qualifie-t-on cette électrolyse d'électrolyse à « anode soluble » ?
- La concentration en ion cuivre(II) de la solution électrolytique varie-t-elle au cours de l'électrolyse ? Justifier.
- En fonction du pH de la solution dans laquelle il se trouve, l'élément cuivre en solution peut exister sous les formes : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ou $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$. On donne ci-dessous le diagramme de prédominance de l'ion Cu^{2+} .



Expliquer qualitativement pourquoi on ajoute de l'acide sulfurique dans la solution électrolytique.

B. À l'aide du montage décrit en **A.**, on désire déposer par électrolyse une couche de cuivre sur une plaque d'acier, afin d'améliorer le contact électrique d'un interrupteur incorporé dans un circuit électrique. Dans l'industrie, pour des raisons d'efficacité, on dépose sur la plaque d'acier à traiter, une fine couche de nickel qui permet une meilleure adhérence du cuivre. On ne tiendra pas compte de cette opération dans l'exercice. Le dispositif est monté de telle façon qu'une seule face de la plaque d'acier puisse être recouverte de cuivre.

Lors de l'électrolyse d'une durée $\Delta t = 30,0 \text{ min}$, l'intensité du courant est constante et vaut $I = 4,00 \times 10^2 \text{ mA}$.

- La plaque d'acier doit-elle jouer le rôle de l'anode ou de la cathode ?
- Exprimer la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit pendant l'électrolyse en fonction de I et Δt .
- Exprimer Q en fonction de n_e (quantité d'électrons transférée au cours de l'électrolyse), de la constante d'Avogadro N_A et de la charge élémentaire e .

4. Exprimer n_e en fonction de n_{Cu} (quantité de cuivre formée).

5. Déduire des questions précédentes l'expression littérale de n_{Cu} puis de m_{Cu} , masse de cuivre qui s'est déposée sur la plaque. Calculer cette masse.

6. On observe, en réalité, lors de l'électrolyse, une variation de la masse de la lame de cuivre $|\Delta m| = 2,41 \times 10^{-1} \text{ g}$. Proposer une explication.

Données : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
 $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. La transformation de l'alumine en aluminium

D'après Bac, France, septembre 2005 (extrait)

L'aluminium est tiré de l'alumine par réduction électrolytique qui s'effectue dans des cuves que traverse un courant continu à haute intensité (de l'ordre de 10^5 A sous une tension d'environ 4 V).

Les cuves sont revêtues de blocs de carbone qui forment la cathode. Ces cuves contiennent un électrolyte en fusion qui dissout l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$ qui y est apportée. Les anodes, constituées de carbone très pur, plongent dans l'électrolyte. Par électrolyse, à une température d'environ $950 \text{ }^\circ\text{C}$, l'alumine est transformée en aluminium et en dioxygène. L'aluminium liquide se dépose au fond de la cuve, où il est récupéré puis solidifié après refroidissement.

Données

• La réaction de dissolution de l'alumine peut être modélisée par l'équation chimique suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{O}^{2-}$

• On admet que, dans cette phase, l'électrolyte, non aqueux, est constitué des ions suivants Al^{3+} et O^{2-} .

• Couples mis en jeu lors de l'électrolyse : $\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{s})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{O}^{2-}$.

1. D'après le texte, quelle est l'action de l'électrolyte sur l'alumine introduite ?

2. Faire un schéma simplifié du circuit électrique montrant la cuve, la position et le nom des électrodes, l'électrolyte, le générateur, en précisant la polarité de ses bornes.

3. Écrire l'équation de cette électrolyse. **SOS**

4. On cherche la durée nécessaire Δt pour préparer, par électrolyse, une masse m d'aluminium, l'intensité du courant I étant constante.

a. Compléter le tableau d'avancement ci-dessous après avoir ajusté les nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction.

	Avancement	$\dots \text{Al}^{3+} + \dots \text{O}^{2-} = \dots \text{O}_2(\text{g}) + \dots \text{Al}(\text{s})$				Quantité d'électrons échangés
État initial	0	n_0	n_1	0	0	0
État en cours de transformation	x					
État final	x_f					

En déduire l'expression littérale de la quantité d'électrons nécessaire à la production de la masse m d'aluminium.

b. Donner l'expression littérale de la quantité d'électricité Q consommée par l'électrolyseur jusqu'à son état final.

c. La masse m d'aluminium fabriqué est $m = 1,08 \text{ tonnes}$ et l'intensité I du courant de $1,0 \times 10^5 \text{ A}$. En utilisant les aides aux calculs, calculer l'avancement final x_f de l'électrolyse et la durée Δt en heures de l'électrolyse. **SOS**

Données : $108/27 = 4$; $3\,600 \approx 4,0 \times 10^3$;
Constante de Faraday, $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.