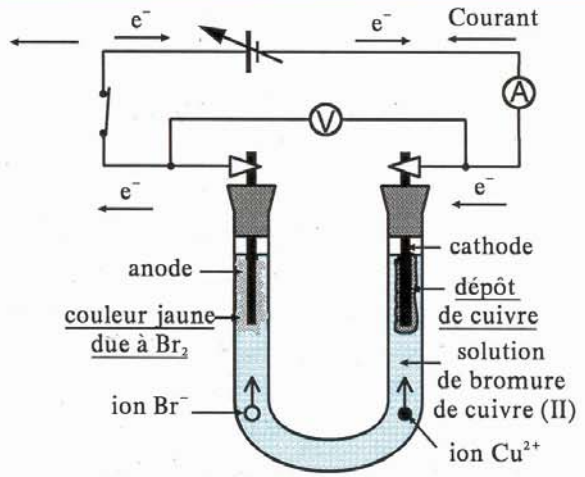
Réalisation et interprétation de quelques électrolyses

Ce qui il faut savoir sur...

1 l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II)



Quelques définitions

– Le tube en U contenant la solution de bromure de cuivre (II) est **l'électrolyseur.**
– La solution de bromure de cuivre (II), contenant les ions Cu^{2+} et Br^-, est **l'électrolyte.**
– Les deux tiges de graphite qui plongent dans la solution sont les **électrodes.**

L'électrode d'entrée du courant dans la solution est appelée **anode** (elle est reliée à la borne positive du générateur) ; l'électrode de sortie du courant est appelée **cathode** (elle est reliée à la borne négative du générateur.

Fig. 1. Electrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).
Après avoir fermé le circuit et réglé la tension à 1 V, aux bornes de l'électrolyseur, nous constatons, à l'aide de l'ampèremètre, qu'un courant passe dans le circuit.
– A la cathode, il se forme un dépôt rougeâtre : c'est du cuivre Cu.
– A l'anode, il apparaît une couleur jaunâtre due à la formation de dibrome Br_2.

Interprétation de l'expérience de la figure 1.

Le générateur fonctionne comme une pompe qui aspirerait les électrons par sa borne positive et les refoulerait par sa borne négative. Le passage du courant dans le circuit extérieur à l'électrolyseur et dans les électrodes est donc dû à une circulation d'électrons.
Par contre, dans la solution, le passage du courant est assuré par les ions Cu^{2+} et Br^-.
– **La cathode** fournit les électrons aux ions Cu^{2+} qui arrivent à son contact ; on écrit :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

Il s'agit d'une réduction des ions cuivre qui se transforment en cuivre.
– **L'anode** recueille les électrons arrachés aux ions Br^- qui viennent à son contact ; on écrit :

$$2\,Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$$

Il s'agit d'une **oxydation** des ions Br^- qui se transforment en dibrome Br_2.

– **Bilan.** Le passage du courant dans la solution de bromure de cuivre (II) a provoqué une transformation chimique appelée électrolyse. Le bilan de l'électrolyse s'écrit :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \text{ (réduction cathodique)}$$
$$2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^- \text{ (oxydation anodique)}$$
$$\text{Bilan : } Cu^{2+} + 2Br^- \rightarrow Cu + Br_2 \text{ (oxyoréduction).}$$

Cette réaction ne pouvant se produire naturellement, on dit que **l'électrolyse est une oxydoréduction forcée** (c'est-à-dire ici avec l'intervention du générateur).

2 l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique

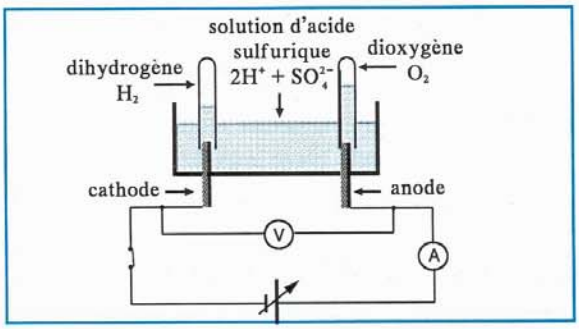


Fig. 2. Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique.
Les électrodes sont en platine. Réglons la tension à 2 V aux bornes de l'électrolyseur. Nous constatons le passage du courant dans le circuit.
– Le gaz qui se dégage à la cathode s'enflamme avec une petite détonation : il s'agit de H_2.
– Le gaz qui se dégage à l'anode rallume une bûchette incandescente : il s'agit de O_2.
Le volume de H_2 recueilli est le double de celui de O_2.

Interprétons l'expérience de la figure 2.

– A la cathode, les ions H^+ de l'acide sulfurique viennent consommer les électrons selon :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

– A l'anode, les molécules d'eau libèrent des électrons selon :

$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^-$$

Faisons le bilan de l'électrolyse.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \text{ (réduction cathodique)}$$
$$H_2O \rightarrow 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \text{ (oxydation anodique)}$$
$$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2 \text{ (oxydoréduction).}$$

Ce bilan ne fait intervenir ni les ions H^+, ni les ions SO_4^{2-}. Il s'agit donc bien de l'électrolyse de l'eau. Remarquons que le bilan montre aussi que le volume de H_2 est le double de celui de O_2 (loi d'Avogadro-Ampère).

3 l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

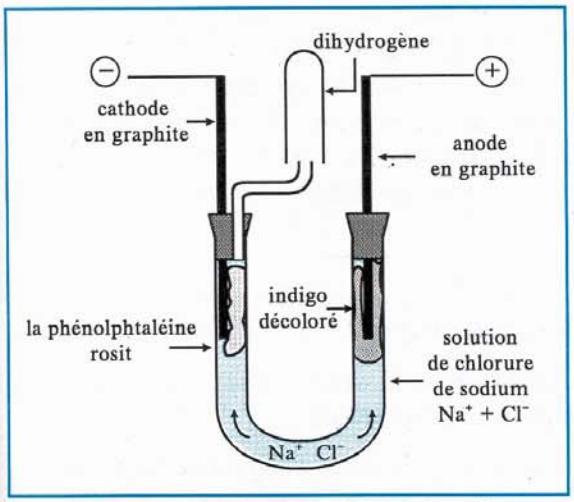


Fig. 3. Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium.
– A l'anode, il se forme du dichlore qui décolore l'indigo.
– A la cathode, il se forme du dihydrogène et des ions OH^- qui rosissent la phénolphtaléïne.

Interprétons l'expérience de la figure 3.

– A l'anode, les ions chlorure Cl^- libèrent des électrons selon :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

– A la cathode, les molécules d'eau gagnent des électrons selon :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 + 2e^-.$$

Faisons le bilan de l'électrolyse.

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \text{ (oxydation anodique)}$$
$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 + 2e^- \text{ (réduction cathodique)}$$
$$2Cl^- + 2H_2O \rightarrow Cl_2 + 2OH^- + H_2 \text{ (oxydoréduction).}$$

Ce bilan ne fait pas intervenir les ions Na^+. Cette électrolyse conduit à trois produits important : le **dichlore** Cl_2, le **dihydrogène** H_2 et la **soude** ($Na^+ + OH^-$).

Tests

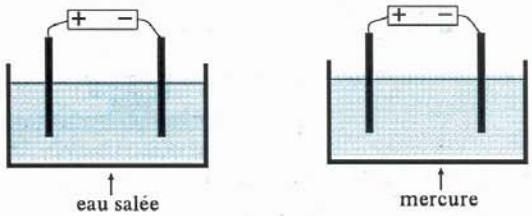
Vérifiez vos connaissances sur...

1 la distinction anode/cathode

Quel est, parmi les deux schémas ci-dessous, celui qui correspond à l'anode ? à la cathode ?

2 les propriétés d'un électrolyte

Dans ces deux liquides, le courant passe. S'agit-il dans les deux cas d'un électrolyte ? Commentez votre réponse.



3 l'électrolyse du bromure de cuivre (électrodes en graphite)

a) Qu'obitent-on à l'anode ?
Ecrivez la transformation qui se produit.
b) Qu'obtient-on à la cathode ?
Ecrivez la transformation qui se produit.
c) Faites le bilan de l'électrolyse.

4 l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique (électrodes en platine)

Mêmes questions qu'au test 3.

5 l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (électrodes en graphite)

Mêmes questions qu'au test 3.

6 l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) (anode en cuivre)

Mêmes questions qu'au test 3.
Reportez-vous à la question 4 des activités de la page 162.

7 le passage du courant dans un électrolyte

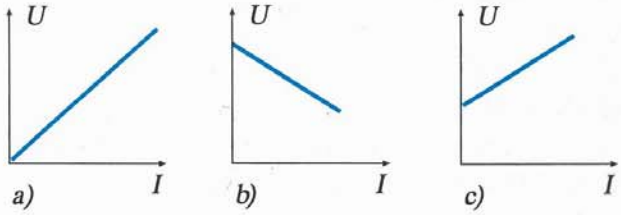
Répondez par vrai ou faux à chacune des affirmations suivantes et corrigez s'il y a lieu.
a) Le passage du courant dans un électrolyte est un déplacement d'ions.
b) Les anions se déplacent dans le sens opposé au sens du courant.
c) Les cations se déplacent dans le sens du courant.
d) Les électrons arrivant de la cathode se déplacent à travers l'électrolyte.

8 l'électrolyse et l'oxydoréduction

a) On parle d'oxydation anodique : pourquoi ?
b) On parle de réduction cathodique : pourquoi ?
c) On dit que l'électrolyse est une oxydoréduction forcée : pourquoi ?

9 la caractéristique d'un électrolyseur

a) Parmi les caractéristiques suivantes, laquelle correspond à un électrolyseur contenant de l'acide sulfurique ?



b) Une étude expérimentale a permis d'établir, pour un électrolyseur, la relation suivante :

$$U = 8\,I + 1$$

U en V et I en A.
Quelle est la f.c.é.m de cet électrolyseur ?
Quelle est sa résistance interne ?

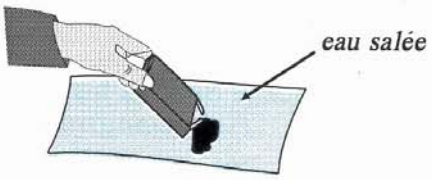
c) La caractéristique d'un électrolyseur peut-elle être celle du schéma a ?
Si oui, de quelle électrolyse s'agit-il ?

Exercices

Appliquez vos connaissances

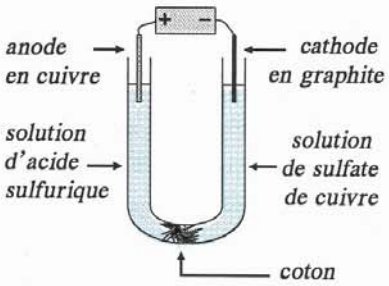
10 Un papier cherche- pôle

Préparez quelque millilitres d'eau salée et ajoutez-y quelques gouttes de phénolphtaléïne. Trempez un papier filtre (ou un papier buvard) dans la solution et placez une pile comme l'indique la figure.
Expliquez pourquoi il apparaît une tache rose au voisinage de la borne négative de la pile ?



11 Une électrolyse à double compartiment

On réalise l'expérience relatée par le schéma suivant :



a) Interprétez ce qui se passe du côté de l'anode sachant que la solution initialement incolore devient bleue.
b) Interprétez ce qui se passe du côté de la cathode sachant qu'il se forme un dépôt de cuivre.

12 Caractéristique d'un électrolyseur

Le tableau suivant donne la tension U aux bornes d'un électrolyseur et l'intensité I correspondante.

U(V)	0	1	2	3	4	5	6
I(mA)	0	0	0	101	199	302	399

a) Tracez la caractéristique U = f(I).
b) Déterminez graphiquement la résistance interne et la f.c.é.m de l'électrolyseur.

13 L'électrolyse de l'eau

On fait passer un courant de 2 A, pendant une heure, dans un électrolyseur contenant de l'acide sulfurique et à électrodes de platine.
a) Ecrivez la transformation qui se produit à la cathode et déduisez le volume de dihydrogène formé.
b) Ecrivez la transformation qui se produit à l'anode et déduisez le volume de dioxygène formé.
Ce résultat était-il prévisible ?
Donnée : volume molaire : 24 $L.mol^{-1}$.

14 Exercice résolu

On veut recouvrir d'une couche de cuivre de 0,1 mm une lame de 20 cm^2 de surface totale.
a) L'électrolyte est une solution de sulfate de cuivre ; la lame est la cathode.
Ecrivez la transformation qui montre qu'il se forme du cuivre.
b) Calculez la masse de cuivre déposé sachant que la masse volumique du cuivre est de 8,8 g/cm^3.
c) Calculez le temps nécessaire pour obtenir ce dépôt de cuivre, avec un courant d'intensité 2 A.
Donnée : 1 $\mathcal{F}$ = 1 mole e^- = 96500 C.

Solution

a) A la cathode, il y a réduction des ions Cu^{2+} selon :

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

b) Volume du cuivre déposé :
v = S(surface) x e (épaisseur) = 20 cm^2 x 0,01 cm = 0,2 cm^3.
Masse de cuivre déposé :
$m = \mu v$ = 8,8 (en g/cm^3) x 0,2 (en cm^3) = 1,76 g
c) La transformation montre que 2 moles e^- donnent 1 mole Cu.
Donc, 2 x 96500 C → 63,5 g de cuivre.
Une quantité d'électricité Q doit donner 1,76 g de cuivre.
D'où, Q = (2 x 96500 x 1,76)/63,5 = 5349,3 C
Or t = Q/I = 5349,3/2 ≃ 2675 s = 44 min 35 s.