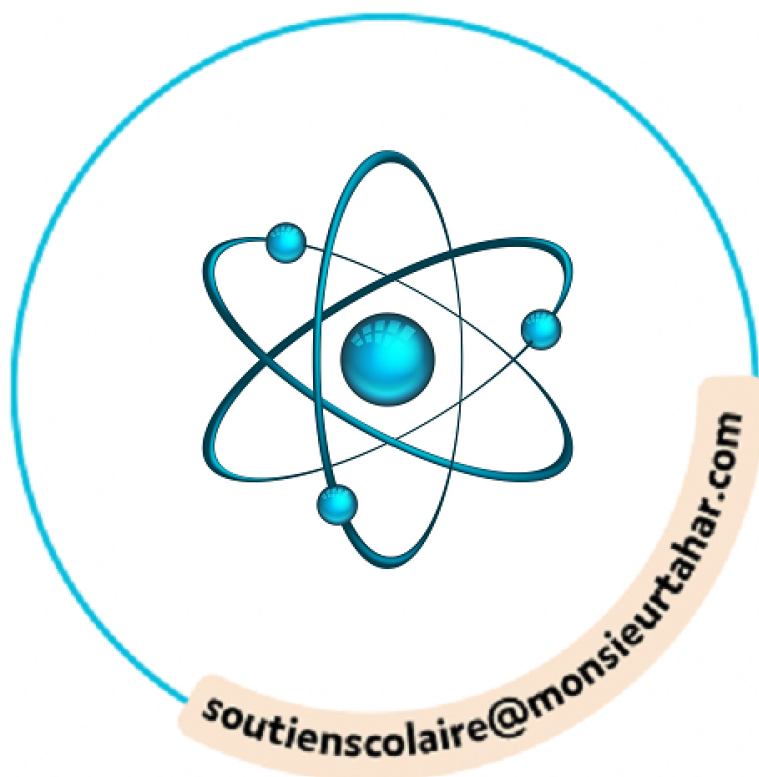


PHYSIQUE-CHIMIE

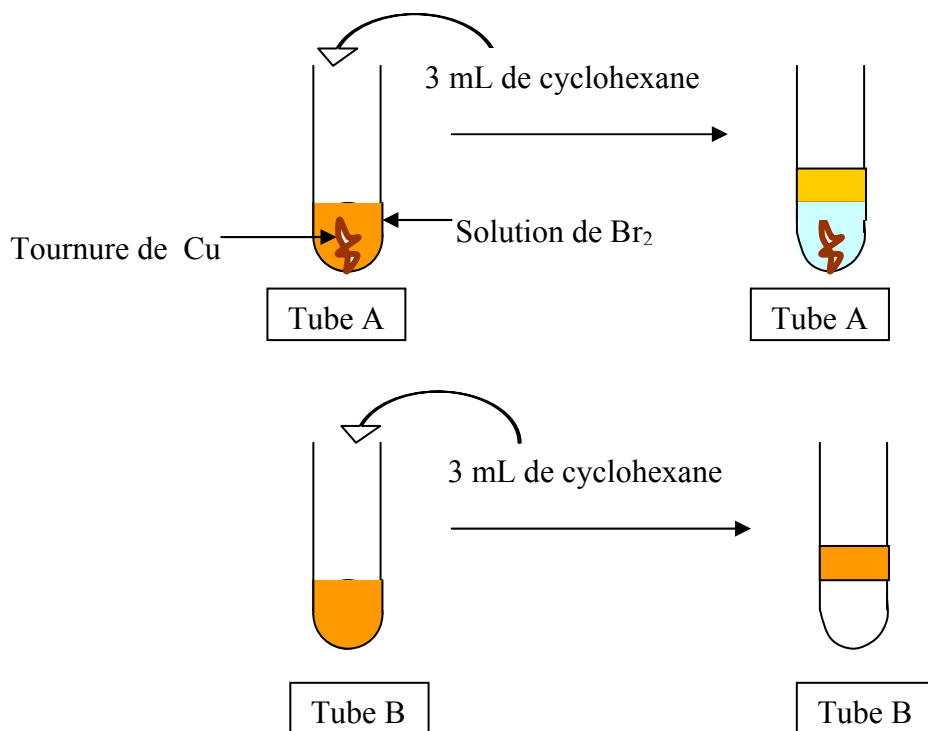


CHAPITRE 10

I. Electrolyse d'une solution de bromure de cuivre :

1. Etude préliminaire :

a)- Expérience 1 : réaction entre une solution aqueuse de dibrome et du cuivre métal.



Observations :

- Dans le tube A, il se produit une réaction entre le dibrome et le cuivre. La solution initialement orange s'éclaircit. On remarque que la concentration en dibrome diminue au cours de la réaction et qu'il se forme des ions cuivre II (la solution devient bleue)
L'expérience réalisée dans le tube **B** permet de mettre en évidence le rôle du cyclohexane. Il permet d'extraire le dibrome de la phase aqueuse, car celui est plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau.

Interprétation.

La transformation chimique ayant eu lieu est la réaction d'oxydoréduction suivante :



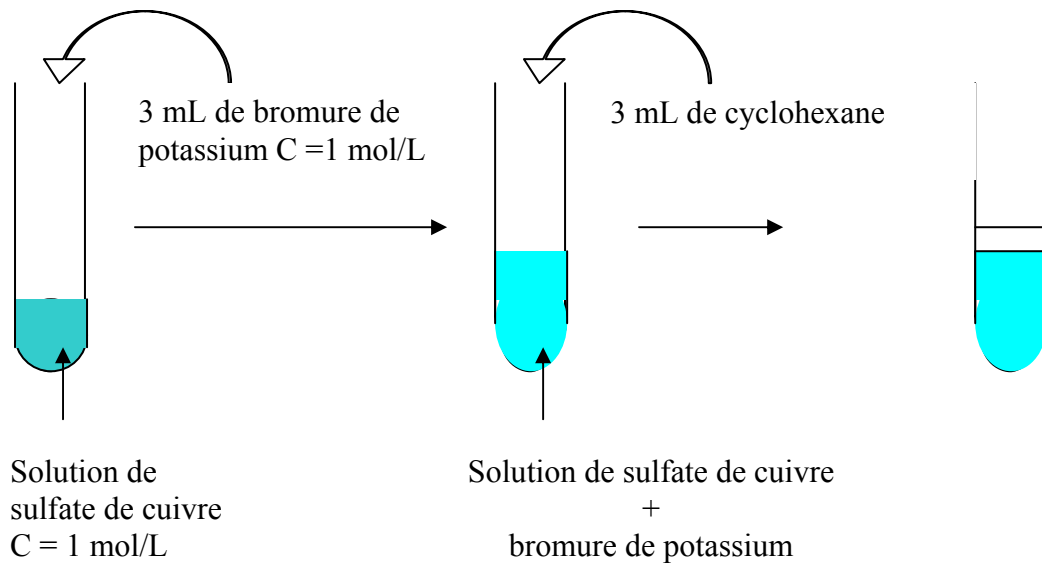
Constante d'équilibre associée à cette équation $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f \cdot [\text{Br}^-]_f^2}{[\text{Br}_2]_f} = 10^{25,1}$

$$Q_{r \text{ init}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot [\text{Br}^-]_0^2}{[\text{Br}_2]_0} = 0 \text{ car } [\text{Cu}^{2+}]_0 = 0 \text{ et } [\text{Br}_2]_0 = 0$$

- $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation de la réaction d'après le critère d'évolution d'un système chimique.

La valeur très grande de $K \gg 10^4$ permet de dire que la réaction est quasiment totale et que le taux d'avancement final de la réaction est pratiquement égal à 1.

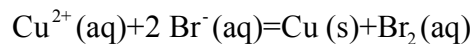
b) Expérience 2 : réaction entre une solution de bromure de potassium et de sulfate de cuivre **II**.



- **Observations :** On ne remarque aucune évolution. Le cyclohexane reste incolore, pas de formation de Br_2 .

Quelle est l'équation de la réaction susceptible de se produire ? Quelle est la valeur de sa constante d'équilibre K' ?

L'oxydant Cu^{2+} pourrait réagir avec le réducteur Br^- .



- Expression de la constante d'équilibre K' .

$$K' = Q_{\text{re}} = \frac{[\text{Br}_2]_{\text{e}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{e}} \cdot [\text{Br}^-]_{\text{e}}^2} = \frac{1}{K} = 10^{-25,1} \rightarrow 0$$

- Quelle est la valeur du quotient de réaction initial ?

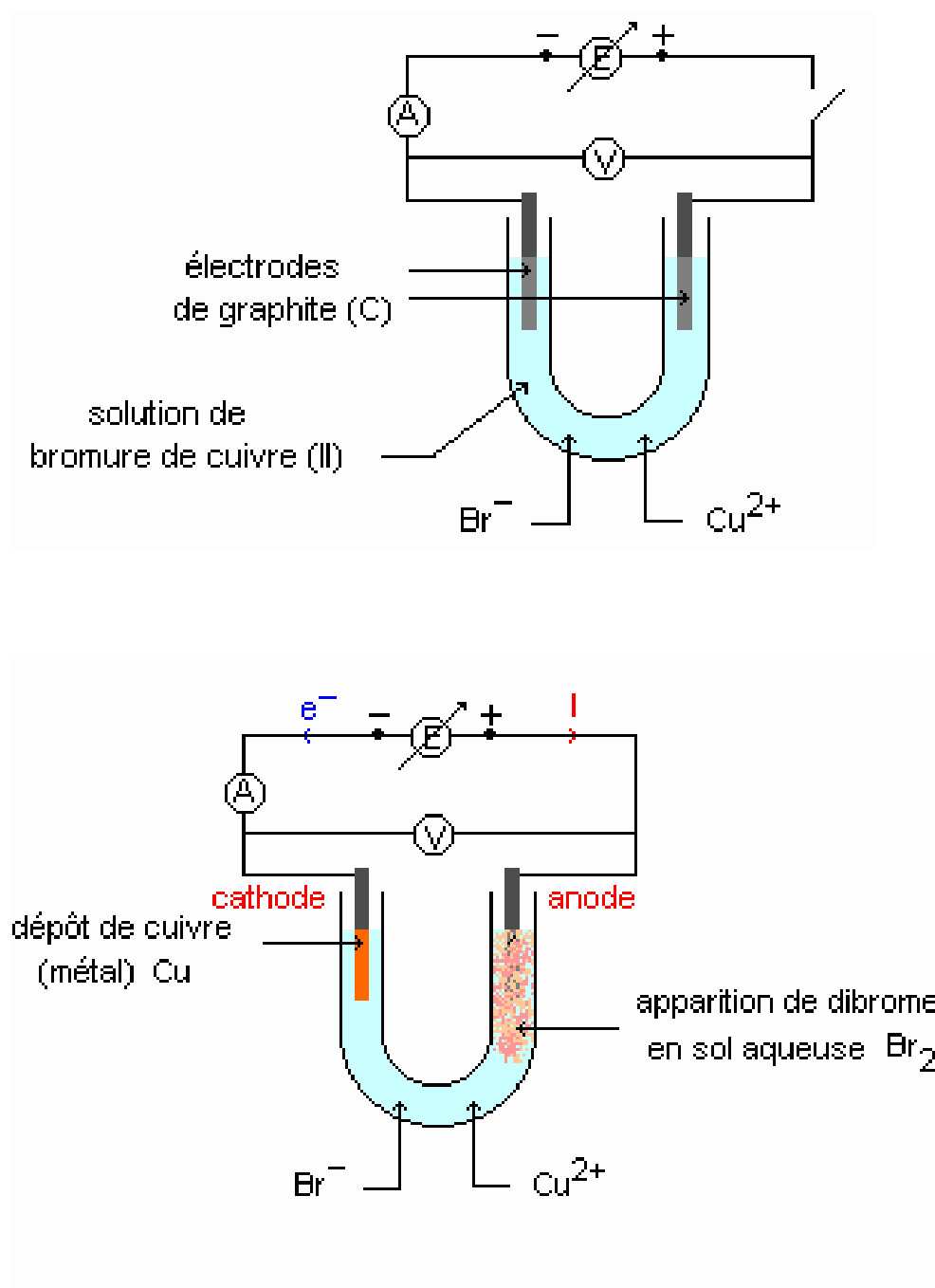
$$Q_{r \text{ init}} = \frac{[\text{Br}_2]_0}{[\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot [\text{Br}^-]_0^2} = 0 \text{ car } [\text{Br}_2]_0 = 0$$

. $Q_{ri} \approx K'$, d'après le critère d'évolution du système chimique, on n'observe aucune évolution du système.

2. Transformation forcée.

L'idée est de fournir du travail électrique à ce système qui ne peut évoluer spontanément. On réalise ceci en imposant, à l'aide d'un générateur, un courant électrique de sens inverse à celui observé lorsque le système évolue spontanément (transformation forcée).

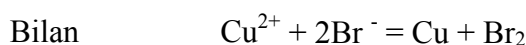
a) Expérience. On réalise l'expérience schématisée ci-dessous.



Le symbole du générateur barré d'une flèche représente un générateur dont on peut faire varier progressivement la tension entre ses bornes.

Lorsque la tension appliquée est trop faible ($<1,2\text{V}$) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à $1,2\text{V}$, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive.

b) Interprétation.



Ce bilan est l'inverse de celui correspondant à l'évolution spontanée. L'apport d'énergie électrique a permis à la transformation chimique d'avoir lieu.

L'électrode où a lieu l'oxydation est appelée l'anode.
L'électrode où a lieu la réduction est appelée la cathode.

Remarque Importante :

Il ne faut surtout pas retenir que l'anode est la borne +, et la cathode la borne -. Dans le cas de la pile, l'anode est la borne -. On retiendra les définitions de l'anode et de la cathode, données ci-dessus, valables pour la pile et pour l'électrolyse.

3. Conclusion.

L'expérience montre que, sous certaines conditions (notamment de tension), lorsqu'un générateur fournit de l'énergie électrique à un système, il peut le forcer à évoluer dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

II. Exemples d'électrolyse.

1. Remarque

Les réactions qui peuvent se produire aux électrodes lors d'une électrolyse sont en général nombreuses. Toutes les **espèces chimiques en solution**, **le solvant** et **les électrodes** susceptibles de donner lieu à une oxydation ou à une réduction peuvent à priori participer aux transformations chimiques.

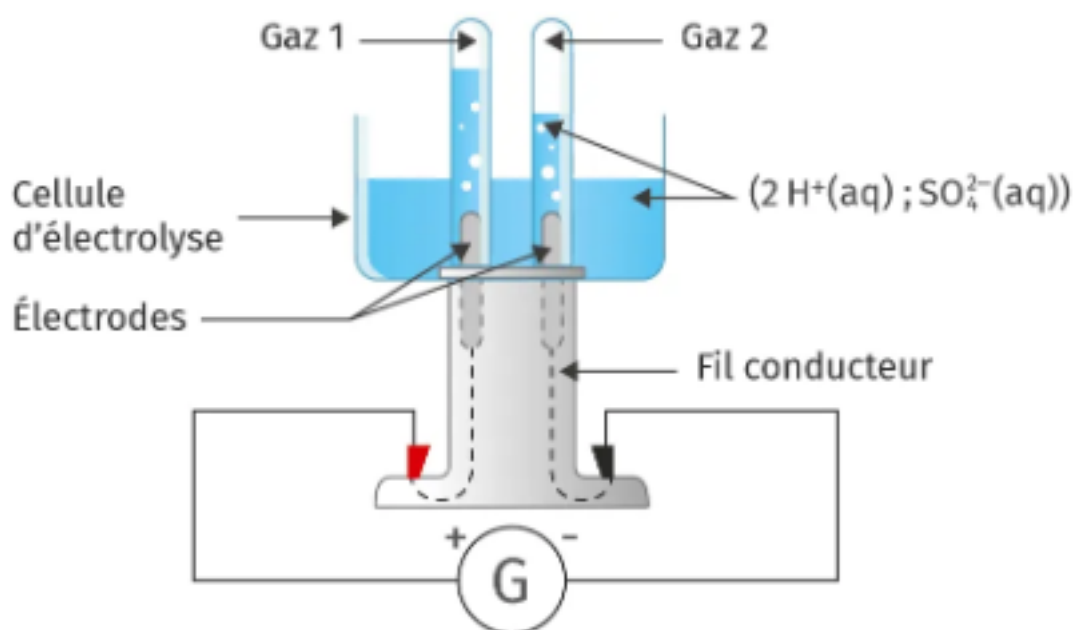
Pour l'étude d'une électrolyse, on suivra les étapes suivantes :

- faire l'inventaire des espèces chimiques initialement présentes dans l'électrolyseur.
- identifier les espèces chimiques initialement présentes appartenant à un couple rédox.
- Déterminer les oxydations possibles et les réductions possibles
- Ecrire les réactions qui ont réellement lieu. C'est l'analyse des produits formés qui permet de déterminer les réactions qui se produisent réellement aux électrodes.

2. Électrolyse de l'eau

a) Montage et observations.

Doc. 3 Schéma de l'électrolyse de l'eau

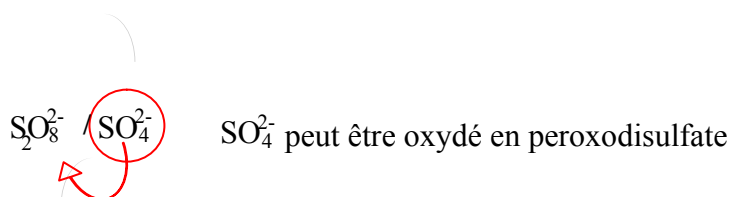
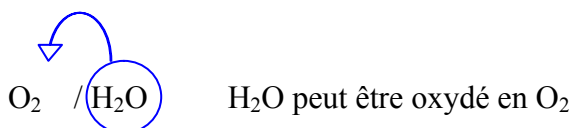
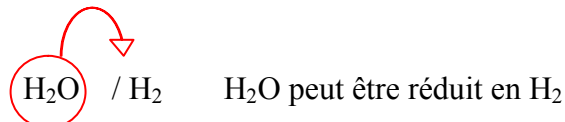


b) Interprétation.

■ **Inventaire des espèces chimiques présentes :** et pouvant intervenir:

- Le solvant H_2O - les ions sulfate SO_4^{2-}
- le carbone C des électrodes ne jouent pas de rôle ici, les électrodes sont dites inertes

■ **Espèce initialement présentes appartenant à un couple rédox :** (on entoure ces espèces chimiques).



■ **Réactions d'oxydations et de réductions possibles :**

Oxydations possibles (à l'anode)	Réductions possibles (à la cathode)
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
$2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$	

■ Ce qu'il se passe réellement.

Les observations expérimentales montrent qu'il y a deux dégagements gazeux aux électrodes. On met en évidence la formation de dioxygène et de dihydrogène.

Oxydations réelles	Réductions réelles
$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$
Bilan : $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	

c) Résumé.

Connaissant le sens du courant, il est possible d'envisager les différentes oxydations possibles à l'anode et les différentes réductions possibles à la cathode en sachant que le solvant et les électrodes peuvent éventuellement participer aux réactions.

C'est l'analyse des produits formés qui permet de déterminer les réactions qui se produisent réellement aux électrodes.

III. Electrozingage du fer

Dans les pays industrialisés, le coût annuel de la corrosion de l'acier est estimé à une valeur comprise entre 2,5 à 4 % du produit national brut (PNB) soit, pour la France, de l'ordre de 500 EUR par habitant.

La protection de l'acier par un revêtement de zinc, qui constitue la principale utilisation du zinc, est appelée zingage. Cette protection peut être réalisée selon divers procédés, ceux-ci étant dans l'ordre décroissant d'importance :

- la galvanisation à chaud, qui consiste à immerger l'acier dans un bain de zinc fondu. Les produits formés sont dits galvanisés ;
- le zingage électrolytique, ou électrozingage, réalisé par électrolyse d'une solution contenant des ions Zn^{2+} . Les produits formés sont dits électrozingués ; ce dernier procédé constitue une solution économique lorsque le nombre de pièces à traiter est faible.

L'électrolyte est une solution aqueuse à base de chlorure de zinc en présence de divers additifs qui améliorent la qualité du dépôt (ici du chlorure d'ammonium).

L'électrozingage est une technique qui consiste à réaliser l'électrodéposition de zinc métallique (Zn) à la surface d'un objet, par le passage d'un courant électrique dans une solution dans laquelle l'objet est immergé.

L'objet à protéger est relié à la borne négative d'un générateur électrique qui délivre une tension continue.

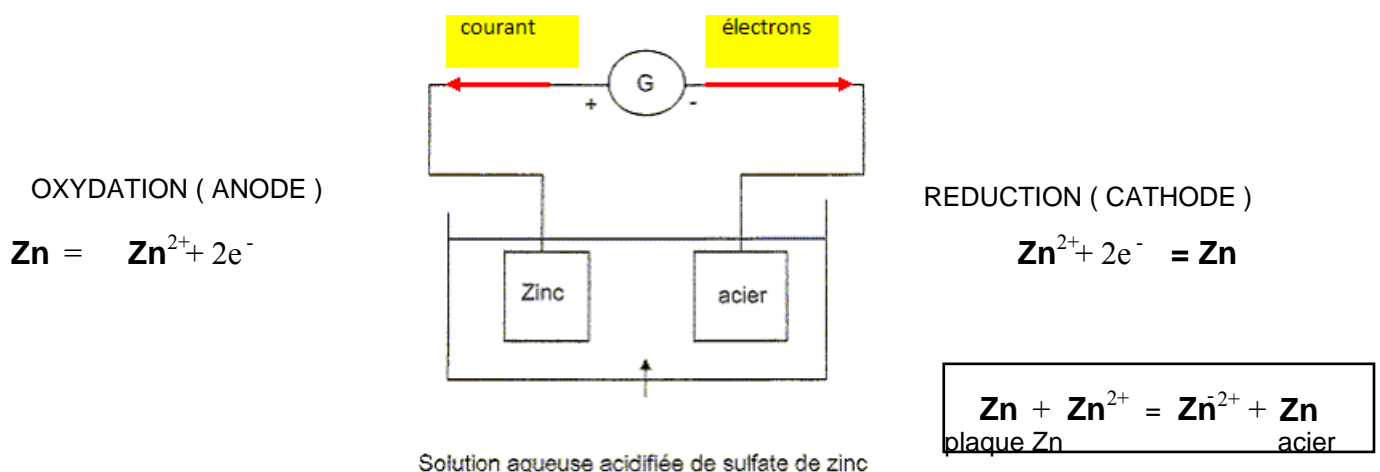
La borne positive du générateur électrique est reliée à une électrode constituée du métal protecteur.

Ce circuit électrique est alors complété par un dispositif permettant de mesurer l'intensité du courant.

Pour fermer le circuit électrique, les deux électrodes sont placées dans un récipient (bêcher par exemple) contenant une solution d'ions zinc (II) Zn^{2+} .

Plus la concentration en ions zinc est élevée, plus le dépôt est efficace.

Une agitation en continue sera nécessaire pour assurer l'homogénéité.



IV. Quantité d'électricité transférée par l'électrolyseur

Relation entre la quantité d'électricité transférée, l'intensité et la durée de l'électrolyse

La quantité d'électricité transférée par l'électrolyseur pendant son fonctionnement est notée Q_E et s'exprime en coulombs (C). Elle est égale au produit de l'intensité du courant électrique I et de la durée son fonctionnement Δt :

$$Q_{E(\text{C})} = I_{(\text{A})} \times \Delta t_{(\text{s})}$$

Relation entre la quantité d'électricité transférée et la quantité de matière d'électrons transférés

La quantité d'électricité Q_E transférée par l'électrolyseur pendant son fonctionnement est proportionnelle à la quantité de matière d'électrons transférés n_{e^-} (en mol).

$$Q_{E(\text{C})} = n_{e^-(\text{mol})} \times \mathcal{F}_{(\text{C.mol}^{-1})}$$

\mathcal{F} est la constante de Faraday qui correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$