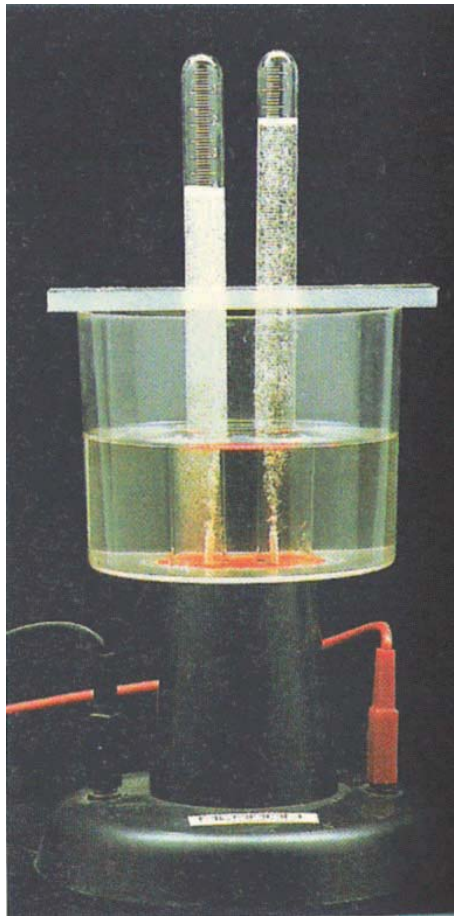


## CHAPITRE 4

### ELECTROLYSE



*L'eau ne se décompose jamais spontanément en dioxygène et en dihydrogène gazeux. Comment peut-on alors préparer ces deux constituants à partir de l'eau ?*

## OBJECTIFS

- Reconnaître que l'électrolyse est un exemple de réaction imposée.
- Ecrire les équations des transformations chimiques se produisant aux électrodes lors d'une électrolyse.
- Relier les quantités de matière des entités formées à la quantité d'électricité mise en jeu lors d'une électrolyse.
- Citer quelques applications industrielles de l'électrolyse.
- Donner des exemples de piles rechargeables.

## PRÉREQUIS

Corriger, s'il y a lieu, les affirmations incorrectes.

### Réactions spontanées

1. La décomposition de l'eau selon :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$  est une réaction spontanée.
2. Une réaction d'oxydoréduction est une réaction de transfert d'électrons.

### Piles électrochimiques

1. Une pile électrochimique est formée de deux ou plusieurs couples redox.
2. Le courant qui circule dans le circuit extérieur d'une pile est dû à un déplacement d'électrons.
3. Un dispositif qui permet d'obtenir du courant électrique grâce à une réaction chimique spontanée est une "pile électrochimique".

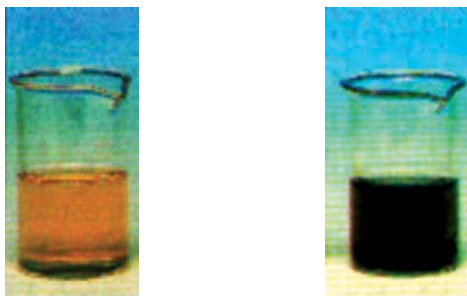
# ELECTROLYSE

## A. LE PHENOMENE D'ELECTROLYSE : EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE

### I. EXEMPLE DE REACTION SPONTANEE : REACTION DU CUIVRE AVEC LE DIBROME EN SOLUTION AQUEUSE

#### I.1. Activité

Introduire dans un bécher, du cuivre Cu en poudre fine et y ajouter 10 mL environ d'une solution aqueuse de dibrome Br<sub>2</sub> (appelée couramment eau de brome) de concentration molaire égale à 0,01 mol.L<sup>-1</sup> environ (*figure 1*).



(a) (b)  
**Figure 1.** Réaction du cuivre avec le dibrome.  
(a) : Etat initial (b) : Au cours du temps.

1. Expliquer le changement de couleur observé et la diminution (ou la disparition) de la masse de cuivre.
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le mélange.
3. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

#### I.2. Interprétation

La coloration jaune de la solution de dibrome est due aux molécules de dibrome Br<sub>2</sub>. La disparition progressive de cette coloration, l'apparition progressive de la coloration bleue et la diminution de masse de cuivre solide prouvent que le cuivre Cu est passé de l'état métallique Cu à l'état ionique Cu<sup>2+</sup> et que le dibrome Br<sub>2</sub> s'est transformé en ion bromure Br<sup>-</sup>.

L'équation chimique de la réaction observée est :



Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu les couples redox Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> et Cu<sup>2+</sup>/Cu.

Cette réaction se produit dès que les réactifs sont mis en présence, sans intervention extérieure: on dit qu'il s'agit d'une **réaction spontanée**.

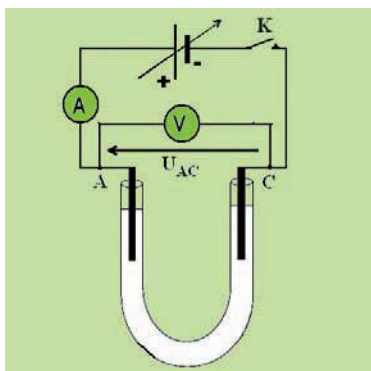
Une réaction est dite **spontanée** si elle se produit d'elle-même dès que les réactifs sont mis en présence sans intervention extérieure.

## II. EXEMPLE DE REACTION IMPOSEE : ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE BROMURE DE CUIVRE (II)

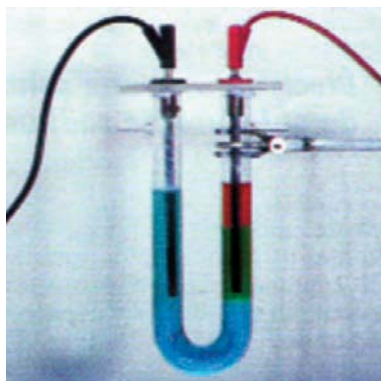
### I.1. Activité

Dans un tube en forme de U, verser une solution de bromure de cuivre (II)  $\text{CuBr}_2$  de concentration molaire égale à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  environ. Plonger dans chaque branche du tube une électrode en graphite. Du côté de l'électrode reliée à la borne positive du générateur ajouter quelques mL de cyclohexane  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable (*figure 2a*). Fermer l'interrupteur K et augmenter progressivement la tension  $U_{AC}$  appliquée aux bornes des deux électrodes jusqu'à l'obtention d'un courant d'intensité mesurable. Soit  $(U_{AC})_{\text{min}}$  la valeur de la tension minimale permettant la détection d'un courant. Augmenter ensuite la valeur de  $U_{AC}$  jusqu'à 5 V environ et laisser débiter le courant électrique pendant une dizaine de minute.



**Figure 2a.** Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).



**Figure 2b.** Dépôt de cuivre et formation de dibrome.

Il est recommandé de réaliser l'expérience sous la hotte ou dans un local bien aéré pour éviter de respirer les vapeurs de dibrome qui peuvent se dégager.

1. Pour quelle valeur minimale de la tension  $U_{AC}$  appliquée aux bornes des deux électrodes obtient-on un courant mesurable traversant le circuit électrique ?
2. Noter les changements de couleur au voisinage des deux électrodes.
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations qui se produisent aux deux électrodes.
4. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui se produit dans le tube en U.
5. Comment qualifie-t-on la réaction observée ?

## I.2. Interprétation

Quand la tension  $U_{AC}$  appliquée aux bornes des deux électrodes est inférieure à 0,8 volt environ, qui est la tension minimale  $(U_{AC})_{min}$ , l'ampèremètre indique une intensité du courant électrique nulle et il ne se produit aucune transformation dans le tube en U.

Pour une tension imposée légèrement supérieure à 0,8 V, l'électrode reliée à la borne négative du générateur se recouvre d'un dépôt rouge de cuivre métallique Cu; alors que la solution au voisinage de l'électrode reliée à la borne positive du générateur devient jaune par suite de la formation du dibrome  $Br_2$  dont une partie se dissout dans l'eau en formant l'eau de brome et l'autre se dissout dans le cyclohexane (*figure 2b*).

Le cuivre ionique  $Cu^{2+}$  se transforme en cuivre métallique Cu et les ions bromure se transforment en dibrome moléculaire  $Br_2$  grâce à une tension imposée de l'extérieur. On dit alors qu'on a réalisé une **électrolyse**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant.

Le sens du courant électrique est imposé par le générateur. Dans le circuit extérieur, formé des électrodes et des fils conducteurs, le courant électrique est dû à un déplacement d'électrons. En solution, le passage du courant est assuré par la migration des ions.

Les ions cuivre (II)  $Cu^{2+}$  se déplacent vers l'électrode reliée au pôle négatif du générateur c'est-à-dire dans le même sens que le courant alors que les ions bromure  $Br^-$  se déplacent dans le sens contraire du courant c'est-à-dire vers l'électrode reliée au pôle positif du générateur (*figure 3*).

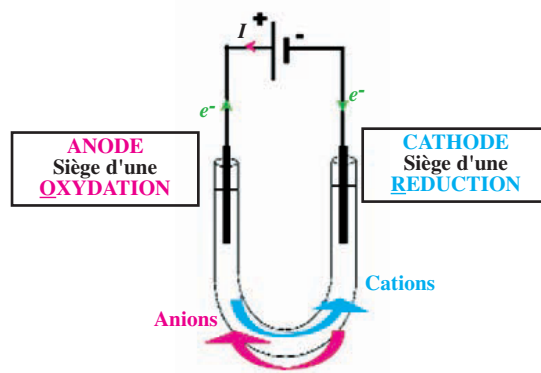
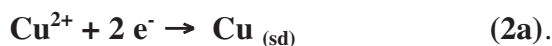


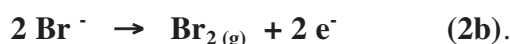
Figure 3. Sens du déplacement du courant, des électrons et des ions.

a) A l'électrode reliée au pôle négatif du générateur les électrons provenant du circuit extérieur sont captés par les ions cuivre (II)  $Cu^{2+}$  qui se réduisent en cuivre métallique selon la demi-équation :



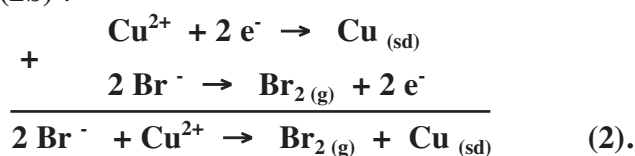
Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au pôle négatif du générateur est le siège d'une réduction. Cette électrode est appelée cathode.

b) A l'électrode reliée au pôle positif du générateur les électrons sont libérés dans le circuit extérieur par l'oxydation des ions bromure  $\text{Br}^-$  en dibrome  $\text{Br}_2$  selon la demi-équation :



Au cours d'une électrolyse, l'électrode reliée au **pôle positif** du générateur est le siège d'une **oxydation**. Cette électrode est appelée **anode**.

L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction observée est obtenue en combinant les deux demi-équations (2a) et (2b) :



La réaction (2) observée, suite au passage du courant, est la réaction inverse de la réaction spontanée (1) entre le métal cuivre et le dibrome en solution aqueuse. Elle a lieu grâce à un apport **continu** d'énergie électrique fournie par le générateur: il s'agit **d'une réaction imposée**.

L'électrolyse est donc une transformation réalisée par passage du courant. Une réaction est dite imposée si elle se produit grâce à un apport continu d'énergie.

## Remarques

- 1) | Les ions positifs sont appelés des **cations** car ils migrent vers la **cathode**.
- 2) | Les ions négatifs sont appelés des **anions** car ils migrent vers l'**anode**.
- 3) | En augmentant d'avantage la tension  $U_{AC}$  appliquée aux bornes des deux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dibrome et du cuivre métallique.

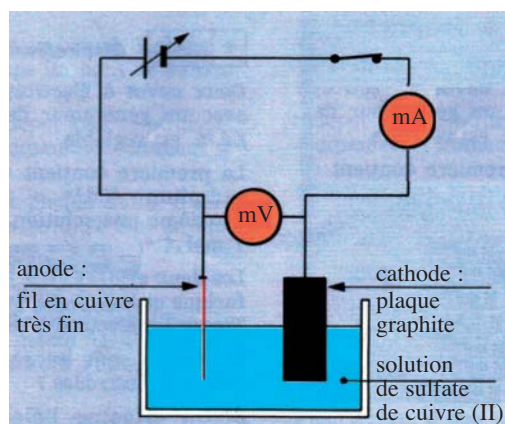
## B. ELECTROLYSE A ELECTRODES ATTAQUABLES : EXEMPLE DE REACTIONS IMPOSEES

### I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE SULFATE DE CUIVRE (II)

#### I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) contenant une solution de sulfate de cuivre (II)  $\text{CuSO}_4$  de concentration molaire égale à 0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$  acidifiée par de l'acide sulfurique. Introduire dans l'électrolyseur une électrode en graphite reliée à la borne négative du générateur et un fil de cuivre de faible section relié à la borne positive du générateur.

Appliquer aux bornes des deux électrodes une tension continue  $U_{AC}$  de 6 V environ (*figure 4*) et laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes.

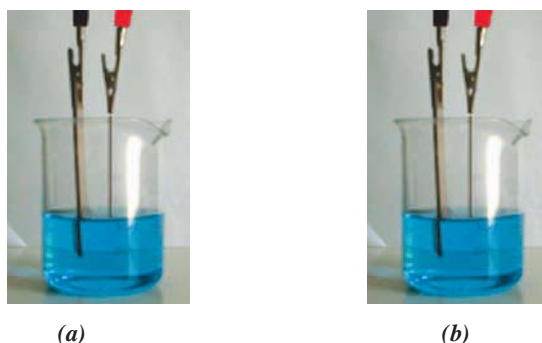


**Figure 4.** Schéma du montage électrique de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II)

1. Quelles modifications subissent les deux électrodes ?
2. Comment qualifie-t-on l'anode et l'électrolyse correspondante ?
3. Ecrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans la cuve.
4. L'intensité de la couleur de la solution change-t-elle au cours du temps ?

## I.2. Interprétation

Au cours de l'expérience et après quelques minutes de fonctionnement on constate que l'anode en cuivre est rongée et que la cathode s'épaissit. Si la durée de l'électrolyse est suffisamment longue, l'anode peut disparaître complètement (*figure 5*).



**Figure 5.** Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II).  
(a) Au début de l'expérience (b) Après une dizaine de minute de fonctionnement

L'amincissement de l'anode prouve que le cuivre métallique  $Cu$  s'est transformé en ions cuivre (II)  $Cu^{2+}$  selon la demi-équation :



On parle alors d'électrolyse à anode soluble.

A la **cathode**, les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits à l'état de cuivre métallique Cu selon la demi-équation :



Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante:



Le bilan montre que les ions cuivre (II) consommés à la cathode sont régénérés à l'anode. Leur concentration est donc constante ; ceci explique le fait que la solution ne change pas de couleur au cours de l'électrolyse.

Tout se passe comme si l'électrolyse provoque simplement le transport du métal cuivre de l'anode vers la cathode.

### **I.3. Relation entre la durée d'une électrolyse à anode soluble et la quantité de matière déposée à la cathode**

Considérons l'électrolyse à anode soluble d'une solution d'ions  $\text{M}^{n+}$ , se produisant à courant constant. Désignons par **I** l'intensité du courant qui traverse l'électrolyseur et par **Q** la quantité d'électricité mise en jeu pendant une électrolyse de durée **t** :

$$Q = I.t$$

Le bilan de l'électrolyse se traduit par la réaction globale d'oxydoréduction suivante :



La réduction d'une mole d'ions  $\text{M}^{n+}$  nécessite la mise en jeu d'une quantité d'électricité équivalente à la charge en valeur absolue transportée par **n** moles d'électron soit une charge équivalente à **Q'** égale à :

$$Q' = n N_A.e$$

Dans cette relation  $N_A$  désigne le nombre d'Avogadro et **e** représente la valeur absolue de la charge élémentaire de l'électron. Le produit  $N_A.e$  est une constante notée **F** et appelée constante de Faraday, elle est égale à :

$$F = 6,023.10^{23} \times 1,602.10^{-19} = 96488 \approx 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

Quand la quantité d'électricité mise en jeu au cours de l'électrolyse est **Q**, la quantité  $n_M$  d'ions métalliques réduits en métal M et déposé sur la cathode est donc égale à :

$$n_M = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}$$



## Exercice d'entraînement

### Énoncé

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre (II)  $\text{CuSO}_4$  avec deux électrodes en cuivre et en graphite. L'intensité du courant est constante pendant les dix minutes que dure l'électrolyse et vaut  $I = 1,30 \text{ A}$ .

1/ Écrire les demi-équations correspondant aux transformations se produisant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

2/ Préciser le sens de circulation des électrons et du courant dans le circuit extérieur.

3/ Calculer la masse  $m$  du métal cuivre déposé à la cathode.

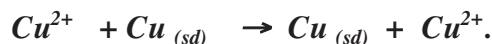
### Réponse

1/ Il s'agit d'une électrolyse à anode soluble.

- A l'anode : oxydation du cuivre  $\text{Cu}_{(sd)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$ .

- A la cathode : réduction de  $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(sd)}$ .

L'équation chimique de la réaction d'électrolyse est :



2/ Dans le circuit extérieur, les électrons circulent de l'anode vers la cathode. Le courant électrique circule en sens inverse soit de la cathode vers l'anode.

3/ La quantité de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  réduit à la cathode au cours de l'électrolyse est égale à :

$$n_{\text{Cu}} = \frac{Q}{Q'} = \frac{Q}{2F}.$$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} = \frac{Q}{2F}.$$

D'où :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{1,3 \times 10 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,257 \text{ g}$$

## II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

### II.1. Affinage des métaux

Certains métaux préparés par voies chimiques contiennent des impuretés. La nature et le pourcentage massique de ces impuretés dépendent du minerai utilisé et du procédé de préparation. Il est parfois nécessaire d'éliminer ces impuretés soit parce qu'elles affectent les propriétés du métal; soit parce qu'elles sont elles-mêmes intéressantes surtout quand il s'agit des métaux précieux (or, argent...) qu'on désire récupérer.

#### Principe de l'affinage du cuivre

La plus grande partie de la production mondiale de cuivre est utilisée pour la fabrication des câbles électriques. Comme la conductivité électrique est altérée par la présence d'impuretés, la purification du cuivre est donc une opération industrielle indispensable. Cette opération est généralement réalisée par une électrolyse à anode soluble.

Pour cela la solution électrolytique est une solution de sulfate de cuivre (II) acidifiée à l'acide sulfurique. L'anode est constituée du cuivre à purifier (97 à 98 % de cuivre) et la cathode est une plaque de cuivre raffiné (99,9 % de cuivre).

Au cours de l'électrolyse on a les transformations suivantes :

- A la cathode la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  permet d'obtenir du cuivre métallique quasiment pur.
- A l'anode on oxyde le cuivre formant l'anode ainsi que les impuretés zinc Zn, plomb Pb et fer Fe qui sont plus facilement oxydables que le cuivre. Les demi-équations formelles des réactions à l'anode sont donc :



Les impuretés argent Ag et or Au ne s'oxydent pas au cours de cette électrolyse et tombent au fond du bain électrolytique formant ainsi la boue anodique où ils sont récupérés (*figure 6*).

L'opération d'élimination des impuretés par voie électrolytique constitue **l'affinage** (ou la purification) du métal.

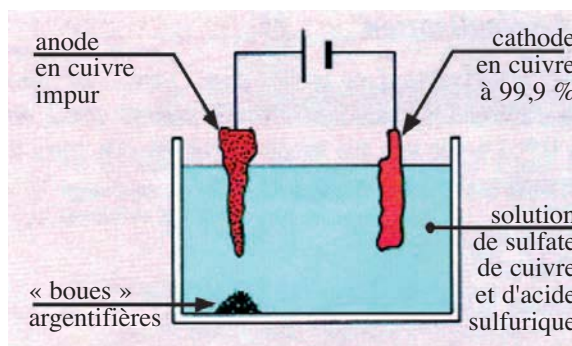


Figure 6. Purification du cuivre par électrolyse à anode soluble.

L'affinage de certains métaux (cuivre, zinc, plomb et fer par exemple) est réalisé par électrolyse à anode soluble.

## II.2. Galvanostégie

La **galvanostégie** consiste à déposer par électrolyse une couche métallique mince et adhérente d'un métal sur des objets conducteurs pour les protéger de la corrosion ou pour les embellir.

L'objet à recouvrir par le métal M est immergé dans un bain contenant le cation  $M^{n+}$  correspondant et sert de cathode. L'anode est constituée par le métal M.

Par cette technique on peut par exemple déposer sur des objets métalliques, des couches de nickel, d'argent, etc.

Le nickel peut être employé pour galvaniser des pièces en fer pour les protéger des réactions d'oxydation par l'oxygène de l'air qui sont à l'origine de la corrosion du fer. On peut aussi l'utiliser pour couvrir les objets en laiton qui ont tendance à perdre facilement leur éclat métallique. Le **nickelage** par électrolyse a lieu en utilisant une solution de chlorure de nickel  $NiCl_2$  et de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ . La pièce à nickeler constitue la cathode et les anodes sont en nickel pur.

L'argent est aussi employé pour galvaniser des corps métalliques (couverts, pièces décoratives, etc.) dans un but esthétique ou pour les protéger de la corrosion.

L'**argenture** par électrolyse a lieu dans un bain électrolytique de sel d'argent soumis à un courant électrique de faible intensité. Les anodes sont en argent pur et les cathodes sont constituées par les objets conducteurs à argenter (*figure 7*).



*Figure 7. Argenture de cuillères à soupe par électrolyse à anode soluble*

## II.3. Galvanoplastie

La **galvanoplastie** consiste à déposer par électrolyse un métal faiblement adhérent à un support afin de pouvoir le détacher par la suite.

Pour cela on réalise d'abord un moule (en plâtre par exemple) au relief très précis de l'objet à reproduire. Pour que ce moule puisse servir de cathode on le rend conducteur en tapissant sa surface intérieure par du carbone graphite. L'anode est constituée par le métal M à déposer et le bain électrolytique contient le cation  $M^{n+}$  correspondant. Par électrolyse le moule se recouvre d'un dépôt peu adhérent du métal M qu'on détachera par la suite (*figure 8*).

On réalise de cette manière la reproduction des statuette en cuivre, des pièces d'orfèvrerie et des médailles.

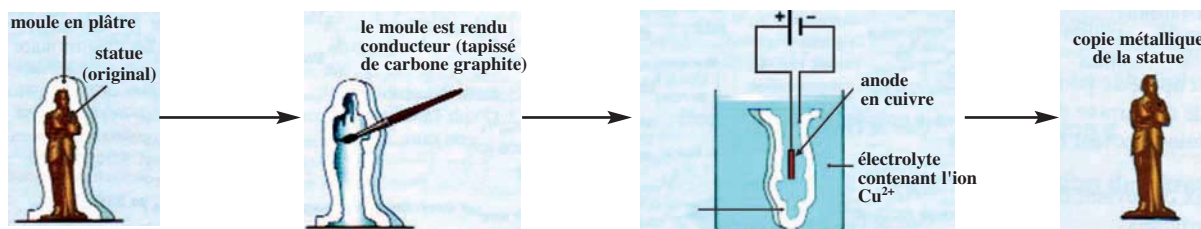


Figure 8. Reproduction d'une statuette par galvanoplastie.

## C. ELECTROLYSE A ELECTRODES INATTAQUABLES

### I. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE CHLORURE D'ETAIN (II)

#### I.1. Activité

Utiliser comme électrolyseur une cuve (ou un bécher) et deux électrodes de graphite plongeant dans une solution de chlorure d'étain (II)  $\text{SnCl}_2$  de concentration molaire égale à  $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ . Relier les deux électrodes aux bornes d'un générateur de tension continue réglable.

Fermer l'interrupteur K et appliquer une tension  $U_{AC}$  aux bornes des deux électrodes de l'ordre de  $1,7 \text{ V}$  environ (figure 9 a). Laisser l'expérience se poursuivre pendant quelques minutes. Ajouter ensuite au voisinage de l'anode quelques gouttes d'encre et noter vos observations.

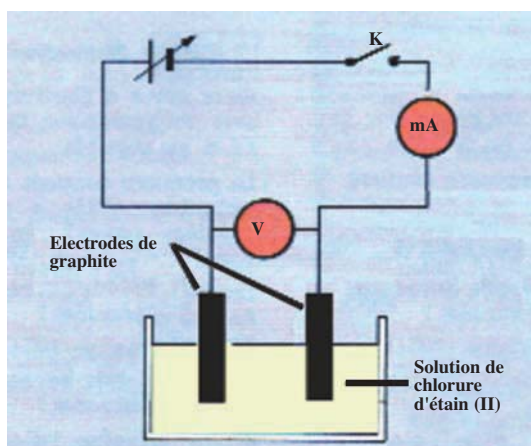


Figure 9a. Schéma du montage de l'électrolyse d'une solution acidifiée de chlorure d'étain (II).

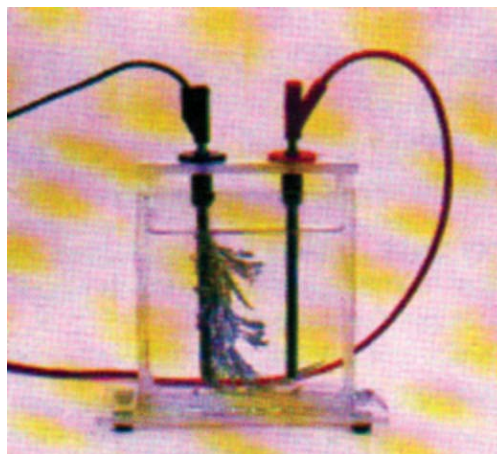


Figure 9b. Dépôt d'étain

1. Qu'observe-t-on au niveau de la cathode et au niveau de l'anode ?
2. Comment peut-t-on interpréter la décoloration de l'encre ajoutée au voisinage de l'anode ?
3. Ecrire les demi-équations qui correspondent aux transformations se produisant aux deux électrodes ainsi que l'équation chimique de la réaction qui se produit dans l'électrolyseur.

## I.2. Interprétation

Lorsque la valeur de la tension  $U_{AC}$  devient égale à 1,7 V environ, on observe la formation d'un solide à la cathode et un dégagement gazeux à l'anode (*figure 9 b*).

Le solide obtenu de couleur grise est de l'étain Sn. Le gaz dégagé est du dichlore  $Cl_2$  identifié par la réaction de décoloration de l'encre ajoutée.

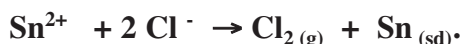
A la cathode, les ions étain  $Sn^{2+}$  sont réduits à l'état d'étain métallique Sn selon la demi-équation:



A l'anode, les ions chlorure  $Cl^-$  sont oxydés en dichlore  $Cl_2$  selon la demi-équation :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction s'obtient en combinant les deux demi-équations précédentes:



Au cours de cette électrolyse les électrodes ne subissent aucune transformation chimique, il s'agit d'une électrolyse à **électrodes inattaquables**.

Le dichlore dégagé est responsable de la décoloration de l'encre au voisinage de l'anode.

### Remarque

En augmentant la tension  $U_{AC}$  appliquée aux électrodes, on peut obtenir du dioxygène à l'anode et du dihydrogène à la cathode en plus du dichlore et de l'étain. Le dioxygène et le dihydrogène qui se forment sont issus de l'électrolyse de l'eau.

### Exercice d'entraînement

#### Énoncé

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dibrome  $Br_2$  à l'anode.

1/ Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.

2/ Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction de cette électrolyse.

3/ Déterminer la masse  $m$  du métal cuivre déposé à la cathode après une électrolyse de durée 30 min sous un courant électrique constant d'intensité  $I$  égal à 1 A.

### Solution

1/ Les couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ .

2/ Les électrons circulent de la cathode vers l'anode.

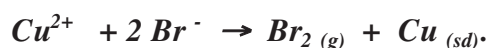
A la cathode, les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  sont réduits en cuivre métallique  $\text{Cu}$  :



A l'anode, les ions bromure  $\text{Br}^-$  sont oxydés en dibrome  $\text{Br}_2$  :



L'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction est :



3/ En utilisant la relation entre la quantité de matière formée  $n_M$  et la quantité d'électricité  $Q$  débitée sous un courant constant, on en déduit la masse de cuivre déposée:

$$m = \frac{Q \cdot M_{\text{Cu}}}{2F} = \frac{I \cdot t \cdot M_{\text{Cu}}}{2F}$$

Application numérique :

$$m = \frac{1 \times 30 \times 60 \times 63,5}{2 \times 96500} = 0,59 \text{ g}$$

## II. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

### II.1. Préparation des métaux

L'électrolyse est un procédé très utilisé pour préparer des solides métalliques et des gaz très purs bien qu'il soit coûteux car il consomme beaucoup d'énergie électrique.

#### II.1.1. Préparation du zinc

Plus de la moitié de la production mondiale de zinc est obtenue par électrolyse. Le minerai de zinc, constitué essentiellement de sulfure de zinc  $\text{ZnS}$ , est traité pour obtenir une solution de sulfate de zinc  $\text{ZnSO}_4$ .

L'électrolyse de la solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique est effectuée dans de grandes cuves en béton. Les anodes sont en plomb et les cathodes sont en aluminium. Cette électrolyse est conduite sous une tension continue de 3,5 V avec une intensité de courant pouvant atteindre 8000 A.

Le métal zinc Zn est déposé à la cathode suite à la réduction des ions  $Zn^{2+}$  :



Le zinc prélevé de la cathode est fondu dans des fours électriques puis il est coulé en lingots. Le métal obtenu contient plus de 99,95 % de zinc pur.

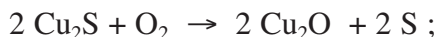
**ZINC** : Le zinc est un corps simple de couleur grise bleuâtre, sa densité est égale à 7,14 et sa température de fusion est de 420 °C à la pression atmosphérique. Le zinc est employé soit sous forme massive, soit allié à d'autres métaux. Il est principalement utilisé comme revêtement protecteur anti-corrosion des aciers et en photogravure. On le trouve également dans les plaques des piles électrochimiques sèches.

## II.1.2. Préparation du cuivre

Le métal cuivre peut se trouver à l'état natif mais ces gisements sont à peu près épuisés.

On le trouve surtout à l'état de sulfure de cuivre  $Cu_2S$ . Le sulfure est traité par :

- le dioxygène  $O_2$  selon la réaction :



- ou le sulfate de fer (III)  $Fe_2(SO_4)_3$  pour obtenir du sulfate de cuivre (II)  $CuSO_4$  selon la réaction d'oxydoréduction :



Les ions cuivre (II) sont ensuite réduits à la cathode en cuivre métallique.

**CUIVRE** : Le cuivre est un corps simple de couleur rouge brique, sa densité est égale à 8,96 et sa température de fusion est de 1083°C. Les plus grands gisements de cuivre du monde sont des gîtes d'imprégnation de minerais cuprifères sulfurés. Leurs teneurs moyennes en cuivre sont de 1,5 à 5%. Les principaux pays producteurs sont l'Alaska, le Chili, la Rhodésie, l'Oural et les Etats Unis.

## D. LES ACCUMULATEURS

### I. DEFINITION

Lorsqu'une pile est usée, plutôt que de la jeter, il est possible **théoriquement** de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile et consommés partiellement ou totalement au cours de son fonctionnement. Mais l'électrolyse peut produire des gaz tels que le dihydrogène et le dioxygène qui peuvent déformer et détruire l'enveloppe de la pile. Dans la pratique les piles ne sont pas rechargeables. Pour la plupart des piles commercialisées l'électrolyse ne permet pas de redonner le système initial mais elles donnent souvent des produits inutilisables.

Un **accumulateur** est une pile rechargeable c'est-à-dire qu'il est possible par apport d'énergie électrique de reconstituer les réactifs chimiques initiaux une fois la réaction d'oxydoréduction avec production d'énergie électrique est terminée.

L'accumulateur est capable de convertir l'énergie électrique en énergie chimique et réciproquement. On appelle respectivement ces deux opérations **charge** et **décharge**.

Un accumulateur possède donc un cycle de fonctionnement correspondant à deux phases :

a) **la décharge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **générateur**. Dans cette phase le système chimique subit une **réaction spontanée**.

b) **la charge** où l'accumulateur joue le rôle d'un **électrolyseur** alimenté par un générateur de tension continue. Dans cette phase le système subit une **réaction imposée**.

Les accumulateurs les plus utilisés sont l'accumulateur plomb acide, la pile cadmium-nickel Cd-Ni et la pile nickel-métal hydrure Ni-MH.

## II. L'ACCUMULATEUR PLOMB-ACIDE

### II.1. Description

Une batterie au plomb est constituée d'un ensemble d'accumulateurs plomb-acide disposés en série (six accumulateurs pour les batteries de 12 V et trois accumulateurs pour les batteries de 6 V). Un élément d'accumulateur possède une tension nominale de 2 V, il comprend :

a) trois grilles en alliage de plomb dont les orifices sont remplis de dioxyde de plomb  $PbO_2$  sous forme de pâte. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif de l'accumulateur;

b) quatre grilles en alliage de plomb contenant du plomb spongieux. Ces grilles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif de l'accumulateur.

Ces grilles sont alternativement disposées dans un bac en matière plastique rempli d'acide sulfurique (de concentration molaire égale à 6 ou 7 mol.L<sup>-1</sup> environ). Les grilles de même nature sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant poreux (laine de verre ou matière plastique) qui permet le passage des ions (**figure 10**).

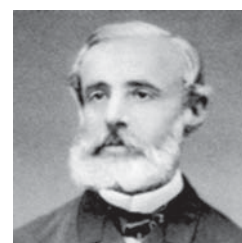
Les deux couples redox impliqués dans le fonctionnement de l'accumulateur au plomb sont :



Un accumulateur au plomb peut être symbolisé par exemple par :

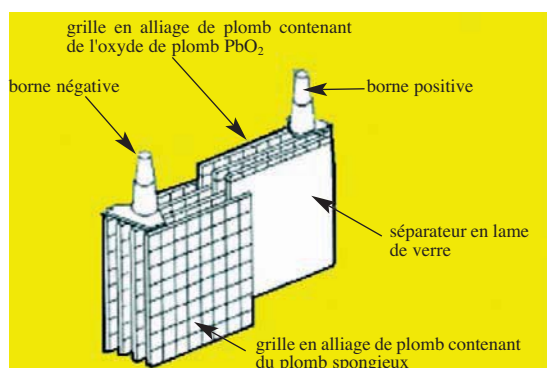
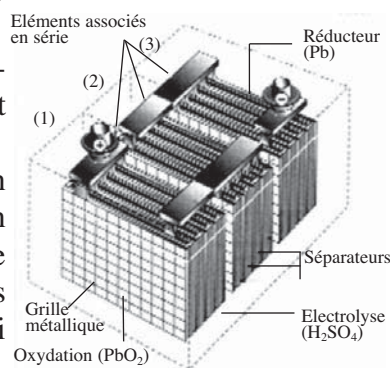


Les réactions se produisant aux électrodes lors de la décharge et la charge de l'accumulateur sont les suivantes:



**Gaston Planté**

Physicien français (1834-1889).  
Il a inventé l'accumulateur au plomb en 1859.



**Figure 10.** Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au plomb.



## a) Décharge de l'accumulateur

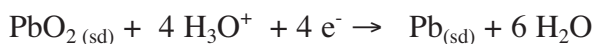
### - A la cathode

Le plomb est oxydé en ions  $\text{Pb}^{2+}$  qui s'associent avec les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  issus de la dissociation ionique de l'acide sulfurique pour former le sulfate de plomb  $\text{PbSO}_4$  qui se dépose à la surface de la cathode :

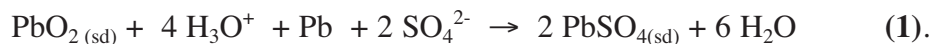


### - A l'anode

Le dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  est réduit en plomb selon :

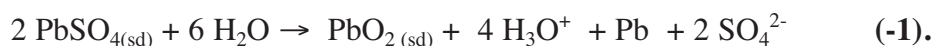


La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



## b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse **(-1)** de la réaction de décharge **(1)**:



Pendant ce processus l'électrolyte s'enrichit en ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et on reforme les espèces réactives  $\text{PbO}_{2(\text{sd})}$  et  $\text{Pb}_{(\text{sd})}$  utiles pour que l'accumulateur puisse débiter de nouveau un courant.

## II.2. Utilisation

Les batteries au plomb servent à alimenter les composants électriques des véhicules à moteur à explosion, particulièrement le démarreur. L'alternateur produit un courant qui recharge la batterie.

Les batteries de 12 V (comportant 6 éléments d'accumulateurs) sont généralisées sur les voitures; alors que les véhicules lourds, les bus, les bateaux, etc. utilisent les batteries de 24 V.

Elles peuvent aussi permettre l'éclairage et le fonctionnement de certains appareils électriques (poste T.V, gyrophare, etc.).

Théoriquement une batterie au plomb peut se prêter à une infinité de cycles de charge et décharge. En réalité au cours du temps des phénomènes irréversibles réduisent la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et peuvent conduire à sa détérioration.

Les principales causes de dégradation d'une batterie au plomb sont :

#### a) la sulfatation

Le sulfate de plomb  $PbSO_{4(sd)}$  formé au cours de la décharge par la réaction (1) se détache en partie des électrodes et ne peut plus être transformé en dioxyde de plomb  $PbO_{2(sd)}$  pendant le processus de charge: c'est la **sulfatation**.

La sulfatation réduit la capacité de la batterie à stocker l'énergie électrique et conduit lentement à sa détérioration.

#### b) l'oxydation des électrodes

Lorsque le niveau de l'électrolyte dans une batterie diminue considérablement à cause d'une utilisation intensive ou d'une température extérieure assez élevée, les électrodes entrent en contact avec l'air et s'oxydent. A la longue, la capacité de la batterie à emmagasiner de l'énergie électrique est affectée même si le niveau de l'électrolyte est ajusté.

### III. L'ACCUMULATEUR CADMIUM-NICKEL

#### III.1. Description

Un élément d'accumulateur cadmium nickel possède une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

a) plusieurs toiles en acier recouvertes de **cadmium Cd**. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle négatif** ;

b) plusieurs toiles en acier recouvertes **d'oxyde de nickel hydraté NiO(OH)**. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le **pôle positif**.

Ces toiles sont alternativement disposées dans une solution d'hydroxyde de potassium KOH de concentration égale à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ , elles sont maintenues écartées par des séparateurs constitués d'un isolant en feutre synthétique (*figure 11*).

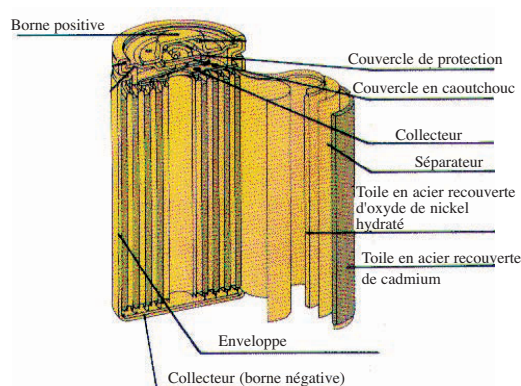
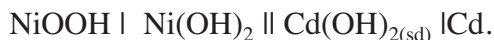


Figure 11. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur au Cadmium-Nickel.

Les deux couples redox mis en jeu dans l'accumulateur cadmium-nickel sont :



Un accumulateur cadmium-nickel peut être symbolisé par:



Dans ce symbole le double trait symbolise l'électrolyte constitué de la solution d'hydroxyde de potassium KOH.

### a) Décharge de l'accumulateur

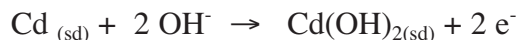
#### - A la cathode

L'oxyde de nickel hydraté est réduit en dihydroxyde de nickel (II):



#### - A l'anode

Le cadmium Cd est oxydé en ions  $\text{Cd}^{2+}$  qui précipitent en dihydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$  par suite de la présence des ions hydroxyde issus de la dissociation ionique de la potasse :



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



### b) Charge de l'accumulateur

En fournissant à l'accumulateur déchargé une énergie électrique au moins égale à celle qu'il a perdue pendant la décharge, on peut réaliser la réaction inverse (-2) de la réaction de décharge (2):



Pendant ce processus on reforme les espèces actives  $\text{NiOOH}_{(\text{sd})}$  et  $\text{Cd}_{(\text{sd})}$ .

## III.2. Utilisation

Les piles cadmium-nickel servent à alimenter les appareils radio portables, les téléphones mobiles, les caméras vidéo, etc.

Elles sont les plus utilisées parmi les piles rechargeables car elles ont plusieurs avantages:

- a) elles permettent une charge rapide et simple;
- b) elles permettent un grand nombre de cycle de charge-décharge ;
- c) elles sont bon marché.

Toute fois ces piles présentent l'inconvénient d'utiliser le cadmium qui est un métal toxique et polluant.

## IV. L'ACCUMULATEUR NICKEL-MÉTAL HYDRURE

### IV.1. Description

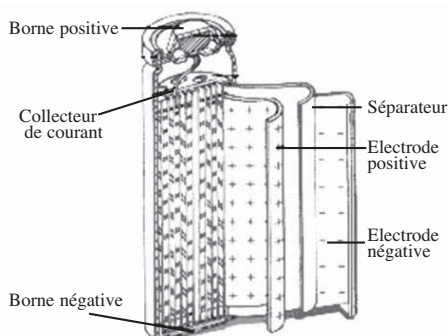
Les piles nickel-métal hydrure ou Ni-MH ont été commercialisées en 1990.

Un élément d'accumulateur Ni-MH a une tension nominale de 1,2 V et il est constitué de :

**a)** plusieurs toiles en acier recouvertes d'oxyde de nickel hydraté NiOOH. Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle positif.

**b)** plusieurs toiles en alliage hydrurable (pouvant stocker de l'hydrogène atomique) à base de lanthane La et de nickel du type  $\text{LaNi}_5$ . Ces toiles, reliées électriquement entre elles, constituent le pôle négatif.

Les piles Ni-MH utilisent comme électrolyte l'hydroxyde de potassium KOH (*figure 12*).



*Figure 12. Vue éclatée du montage des grilles dans un accumulateur nickel-métal hydrure*

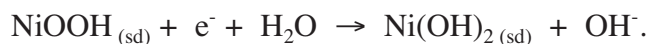
Les deux couples redox mis en jeu sont :



où M est l'alliage à base de lanthane et de nickel.

Les réactions, se produisant aux électrodes pendant la décharge sont complexes, elles peuvent être schématisées par les demi-équations :

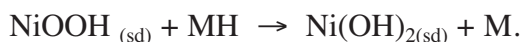
- **A la cathode**



- **A l'anode**



La réaction qui se produit spontanément pendant le processus de décharge de l'accumulateur est :



A la charge, ce sont les transformations inverses qui se produisent aux électrodes de l'accumulateur.

## IV.2. Utilisation

Les accumulateurs Ni-MH sont conseillés pour alimenter les walkmans, les jouets, les radios, etc.

Les piles Ni-MH sont à privilégier sur les piles Cd-Ni pour les raisons suivantes :

- elles ne contiennent pas de cadmium et sont donc moins polluantes;
- elles ont une capacité à emmagasiner de l'énergie électrique de 20 à 30 % supérieure à celle d'une pile Cd-Ni ;
- elles ont une durée de vie plus longue que les piles Cd-Ni.

### Exercice résolu

#### Énoncé

Les fils d'aluminium utilisés comme conducteurs électriques sont recouverts de nickel Ni afin d'éviter la formation d'une couche d'alumine isolante qui peut engendrer des problèmes de contact.

Pour le nickelage de ces fils, on plonge le fil d'aluminium et une tige de nickel qui jouent tous les deux le rôle d'électrodes dans un bain électrolytique contenant l'ion nickel  $\text{Ni}^{2+}$ . Soit un fil d'aluminium de longueur  $L = 300 \text{ m}$  et de diamètre  $d = 2,0 \text{ mm}$  qu'on désire recouvrir d'une couche de nickel d'épaisseur  $e = 1,5 \mu\text{m}$  par électrolyse pendant une durée  $\Delta t = 1 \text{ min}$ .

1/ Le fil d'aluminium à nickeler joue-t-il le rôle d'anode ou de cathode ?

2/ Ecrire les équations chimiques des transformations aux électrodes.

3/ Calculer la masse  $m$  de nickel déposée en une minute.

4/ Calculer l'intensité du courant électrique  $I$  nécessaire à un tel dépôt.

**Données :** la masse volumique du nickel  $\rho_{\text{Ni}}$  est égale à  $8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ;  
la masse molaire atomique du nickel est égale à  $58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Méthode et conseils de résolution	Solution
- La cathode est le siège d'une réduction. - L'anode est le siège d'une oxydation.	1/ L'électrolyse a pour but de recouvrir le fil d'aluminium par une couche de nickel suite à la réduction des ions nickel (II) $\text{Ni}^{2+}$ . Or la cathode est l'électrode siège d'une réduction donc le fil d'aluminium à nickeler joue le rôle de cathode.  2/ A l'anode : $\text{Ni}_{(\text{sd})} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^-$ A la cathode $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}_{(\text{sd})}$ .
- La surface du fil à recouvrir avec du nickel est la surface de ses deux bases circulaires et sa surface latérale.	3/ La masse de nickel à déposer en une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$ .  $m = \rho \cdot V \quad (\text{I})$ où $V$ est le volume de nickel déposé.

$V = S.e$  avec  $S$  l'aire de la surface à recouvrir avec du nickel:

$$S = 2 \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L$$

La relation (I) devient :

$$m = \rho.S.e = \rho.e \left[ 2 \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2 + \pi.d.L \right] \quad \text{(II)}$$

Comme la longueur du fil d'aluminium est très grande par rapport à sa section on peut considérer comme négligeable le terme  $2 \pi \left( \frac{d}{2} \right)^2$  devant  $\pi.d.L$ .

La relation (II) peut alors s'écrire sous la forme :

$$m = \rho.\pi.d.L.e$$

Application numérique :

$$m = 8,9 \times 10^3 \times 3,14 \times 2 \times 10^{-3} \times 300 \times 1,5 \times 10^{-6}$$

$$m = 25,15 \times 10^{-3} \text{ kg} = 25,15 \text{ g} .$$

4/ La quantité  $n_{\text{Ni}}$  de Ni déposée pendant l'électrolyse de durée  $\Delta t$  est proportionnelle à la quantité d'électricité mise en jeu pendant la même durée  $\Delta t$ .

$$n_{\text{Ni}} = \frac{Q}{nF} \quad \text{(III)}$$

avec  $F$  la constante de Faraday et  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu ( $n = 2$ ).

Or  $n_{\text{Ni}} = \frac{m}{M_{\text{Ni}}}$  et  $Q = I.\Delta t$ , la relation (III) devient :

$$\frac{m}{M_{\text{Ni}}} = \frac{I.\Delta t}{n.F}$$

D'où :

$$I = \frac{n.F.m}{M_{\text{Ni}}.\Delta t}$$

Application numérique:

$$I = \frac{2 \times 96500 \times 25,15}{58,7 \times 60} = 1377 \text{ A}.$$

## L'ESSENTIEL DU COURS

- L'électrolyse est une réaction imposée qui se produit grâce à l'énergie électrique fournie par un générateur.
- La quantité de matière  $n_s$  d'une substance formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité  $Q$  mise en jeu par l'électrolyse.

$$n_s = \frac{Q}{nF}$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés et  $F$  la constante de Faraday égale à 96 500 coulombs par mole ( $C \cdot mol^{-1}$ ).

- On distingue deux types d'électrolyse:
  - a) l'électrolyse à anode soluble ;
  - b) l'électrolyse à électrodes inattaquables.
- Les principales applications industrielles de l'électrolyse sont :
  - a) La préparation et l'affinage de métaux ;
  - b) la galvanostégie qui consiste à déposer une couche métallique mince et adhérente sur des objets conducteurs ;
  - c) la galvanoplastie qui consiste à déposer un métal afin de reproduire un objet de faible relief.
- Un accumulateur est une pile rechargeable.
- Un accumulateur se comporte comme une pile lors de sa décharge et comme un électrolyseur lors de sa charge.
- Les accumulateurs les plus utilisés sont :
  - a) l'accumulateur plomb-acide qui met en jeu les couples redox  $PbO_2/Pb$  et  $PbSO_4/Pb$  ;
  - b) la pile cadmium-nickel (Cd-Ni) qui met en jeu les deux couples redox  $Cd(OH)_2(s)/Cd$  et  $NiOOH/Ni(OH)_2$  ;
  - c) la pile nickel-métal hydrure (Ni-MH) qui met en jeu les couples redox  $NiOOH/Ni(OH)_2$  et  $M/MH$ .

### Adresses de sites Internet conseillés

- <http://chimie.scola.ac-paris.fr/flash/electrolysis.htm>.

- <http://dspt.club.fr/batterie.htm>

Ce document PDF a été édité via **Icecream PDF Editor**.

Passez à la version PRO pour retirer le filigrane.

## FICHE EXPERIMENTALE

### I. OBJECTIF

Réaliser l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium et identifier les produits obtenus.

### II. TRAVAIL EXPERIMENTAL

#### A. Electrolyse de l'eau

Introduire dans une cuve d'électrolyse munie de deux électrodes en graphite de l'eau. Ajouter une dizaine de millilitre d'une solution aqueuse d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration molaire égale à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour assurer une bonne conductibilité électrique de la solution. Coiffer chacune des deux électrodes d'un tube à essais rempli de la même solution d'acide sulfurique. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur  $U_{\min}$  tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé aux deux électrodes. Augmenter la tension à une valeur tel que le débit de gaz soit plus important. Laisser l'électrolyse se poursuivre et ne l'arrêter que si l'un des deux tubes est rempli complètement de gaz.

#### B. Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

En manipulant sous la hotte, introduire dans un tube en U munie de deux électrodes en graphite une solution aqueuse de chlorure de sodium  $NaCl$  à  $50 \text{ g.L}^{-1}$  par exemple. Relier les électrodes aux bornes d'un générateur de courant continu. Fermer le circuit électrique au moyen d'un interrupteur. Augmenter progressivement la tension imposée aux électrodes à une valeur  $U'_{\min}$  tel qu'un dégagement de bulles de gaz puisse être observé à l'électrode relié à la borne positive du générateur. Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine à la solution en contact direct avec la cathode. Noter le changement de couleur.

### III. EXPLOITATION

#### A. Pour l'électrolyse de l'eau

- Relever la valeur de la tension minimale  $U_{\min}$ .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée présentant un point incandescent.
- Identifier le gaz dégagé à la cathode en présentant à l'extrémité du tube une bûchette enflammée.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.

#### A. Pour l'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium

- Relever la valeur de la tension minimale  $U'_{\min}$ .
- Identifier le gaz dégagé à l'anode et expliquer le changement de couleur de l'indicateur coloré.
- Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction qui a eu lieu au cours de cette électrolyse.



# EXERCICES D'EVALUATION

## VERIFIER SES ACQUIS

### A. Tester ses connaissances

- 1/ Quelle est la différence entre une réaction spontanée et une réaction imposée ?
- 2/ Donner les définitions de l'électrolyse, de l'anode et de la cathode.
- 3/ Décrire l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II).
- 4/ Ecrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II).
- 5/ Définir l'électrolyse à anode soluble. Donner quelques applications industrielles de cette électrolyse.
- 6/ Quelle est la différence entre la galvanostégie et la galvanoplastie ?
- 7/ Donner la définition d'un accumulateur. Citer trois exemples d'accumulateur.

### B. Répondre par vrai ou faux

- 1/ L'électrolyse est une réaction chimique imposée, due à la circulation d'un courant électrique débité par un générateur.
- 2/ L'électrode à laquelle se produit la réduction est l'anode et l'électrode à laquelle se produit l'oxydation est la cathode.
- 3/ Lors d'une électrolyse la quantité d'électrons consommée à la cathode est égale à celle formée à l'anode.
- 4/ Au cours d'une électrolyse à anode soluble, la concentration en électrolyte augmente nettement.
- 5/ Pour préparer du zinc métallique on fait l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) avec des électrodes en cuivre.
- 6/ Un accumulateur est le siège d'une réaction spontanée lors de sa décharge et d'une réaction imposée lors de sa charge.
- 7/ Parmi les piles rechargeables, les piles cadmium-nickel sont les moins nocives pour l'environnement.

## VERIFIER SES ACQUIS

### C. Q.C.M.

Choisir la bonne réponse.

1/ Au cours d'une électrolyse il se produit une réaction :

- a) spontanée;
- b) amorcée;
- c) imposée.

2/ La quantité d'électricité mise en jeu au cours d'une électrolyse est proportionnelle à:

- a) la masse des réactifs consommés;
- b) la quantité de matière des produits formés.
- c) la masse des produits formés.

3/ Pour recouvrir de nickel une pièce d'aluminium par électrolyse, il faut que l'anode soit en :

- a) aluminium;
- b) nickel;
- c) graphite.

4/ Pour réduire une mole de  $\text{Cu}^{2+}$  en Cu par électrolyse, il faut une quantité d'électricité égale à:

- a) 1 F;
- b) 2 F;
- c) 0,5 F.

5/ La batterie d'une voiture est un accumulateur qui met en jeu les couples redox :

- a)  $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$  et  $\text{NiOOH} / \text{Ni}(\text{OH})_2$  ;
- b)  $\text{NiOOH} / \text{Ni}(\text{OH})_2$  et  $\text{M} / \text{MH}$  ;
- c)  $\text{PbO}_2 / \text{Pb}$  et  $\text{PbSO}_4 / \text{Pb}$ .

## UTILISER SES ACQUIS DANS DES SITUATIONS SIMPLES

Les masses molaires atomiques sont données dans le tableau périodique à la fin du manuel.

Le volume molaire des gaz est égal à  $24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### Exercice n°1

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II) avec des électrodes inattaquables en graphite. On observe un dépôt rougeâtre à l'une des électrodes. Les seuls couples redox mis en jeu lors de cette électrolyse sont :  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$  et  $\text{Br}_2 / \text{Br}^-$ .

1. Quelles sont les entités chimiques initialement présentes en solution ?
2. Préciser sur un schéma le sens de déplacements des porteurs de charges.
3. Identifier le dépôt rougeâtre. Sur quelle électrode a lieu ce dépôt ? Écrire la demi-équation de la transformation qui a lieu à l'autre électrode ?
4. Écrire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant l'électrolyse. S'agit-il d'une réaction spontanée ?

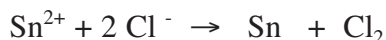
### Exercice n°2

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre (II)  $\text{CuCl}_2$  avec deux électrodes inattaquables en graphite. Il se dépose du cuivre métallique à la cathode et il se forme du dichlore  $\text{Cl}_2$  à l'anode. L'électrolyse est effectuée en maintenant l'intensité du courant  $I$  constante égale à  $2 \text{ A}$ .

1. Préciser les couples redox qui interviennent au cours de l'électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes. En déduire l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit pendant cette électrolyse.
3. Déterminer la masse  $m$  du métal cuivre et le volume  $V$  du dichlore obtenu après une heure d'électrolyse.

### Exercice n°3

La réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure d'étain (II)  $\text{SnCl}_2$  est :



1. Faire un schéma annoté du montage permettant de réaliser cette électrolyse.
2. Écrire les demi-équations des transformations se produisant à l'anode et à la cathode.
3. L'électrolyse dure 30 minutes et l'intensité du courant est maintenue constante égale à  $2,80 \text{ A}$ .
  - a) Déterminer la quantité d'étain déposé.
  - b) En déduire la masse d'étain déposé.
  - c) Déterminer le volume de gaz dégagé.

### Exercice n°4

Les accumulateurs cadmium-nickel sont très utilisés en électronique portable. Ils font intervenir les couples  $\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}$  et  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Au sein de l'accumulateur la réaction spontanée est celle qui met en jeu les réactifs cadmium  $\text{Cd}$  et  $\text{NiOOH}$ .

1. Écrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la charge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile

2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes et l'équation chimique de la réaction qui se produit pendant la décharge. Dans ce cas l'accumulateur joue-t-il le rôle de pile ou d'électrolyseur ?

### Exercice n°5

Par le procédé d'électrolyse à anode soluble, on souhaite purifier une barre de 15 g de cuivre dont le pourcentage massique des impuretés est de 2,0 %.

1. Donner le principe de ce procédé.
2. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes.
3. Déterminer la durée de l'électrolyse pour une intensité de courant constante égale à 2,0 A.

## UTILISER SES ACQUIS POUR UNE SYNTHÈSE

### Exercice n°6

On veut déposer par électrolyse à anode soluble une couche d'argent d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  sur une cuillère dont l'aire de la surface est égale à 100  $\text{cm}^2$ .

1. Comment faut-il procéder ?
2. Ecrire les demi-équations des transformations aux électrodes.
3. Calculer la masse d'argent à déposer sur la cuillère.
4. Déterminer la durée de l'opération d'argenture sachant que l'intensité du courant est maintenue constante et égale à 10,0 A durant l'électrolyse.

**Donnée :** masse volumique de l'argent  $\rho_{\text{Ag}} = 10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

### Exercice n°7

On dépose par électrolyse du nickel métallique sur un objet en fer. L'électrolyse est réalisée à partir d'une solution de sulfate de nickel (II) en utilisant l'objet à recouvrir et du graphite comme électrodes. A l'électrode en graphite on observe un dégagement gazeux de dioxygène résultant de l'oxydation de l'eau.

1. L'objet en fer doit-il constituer la cathode ou l'anode ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes ainsi que l'équation de la réaction bilan de l'électrolyse.
3. Déterminer la masse de nickel déposée sur l'objet en fer après 45 minutes d'électrolyse sous une intensité constante de 1,8 A.
4. Déterminer le volume de dioxygène dégagé.

### Exercice n°8

Le recouvrement des plaques d'acier d'une couche de zinc par électrolyse permet de les protéger contre la corrosion. La protection est jugée efficace lorsqu'on aura déposé 40,0 g de zinc par mètre carré de plaque d'acier.

On réalise l'électrolyse à partir d'une solution de sulfate de zinc (II)  $\text{ZnSO}_4$  de concentration molaire égale à 0,5  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et de volume 100 L. L'intensité du courant est maintenue constante égale à 100 A.

1. Déterminer la durée nécessaire pour recouvrir 5 plaques de 0,35  $\text{m}^2$  de surface chacune.
2. Calculer la concentration finale du bain d'électrolyse.

# EXERCICE DOCUMENTAIRE

## AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE

La première étape de la fabrication du cuivre métallique aboutit à la production de cuivre noir ou « blister », contenant de 98 % à 99,5 % de cuivre. Pour être utilisé dans l'industrie électrique, le cuivre doit être pur à 99,9 %. Les blisters sont raffinés par un procédé d'électrolyse à anode soluble.

Les blisters sont coulés en feuilles de 350 kg, de  $1\text{m}^2$  de surface et de 13 à 50 mm d'épaisseur, qui constituent les anodes d'un électrolyseur. Les cathodes sont formées de cuivre raffiné, initialement minces et de masse égale à 8 kg.

Le bain d'électrolyse est une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  de concentration massique égale à  $124\text{ g.L}^{-1}$  et d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration massique égale à  $185\text{ g.L}^{-1}$ . L'électrolyse, réalisée à  $65^\circ\text{C}$  et sous une tension de 0,2 à 0,3 V, dure de 21 à 28 jours. Pour chaque anode soluble, on obtient deux cathodes de 140 à 150 kg d'une teneur minimale de 99,9 % de cuivre. La consommation d'énergie électrique est d'environ 250 kWh par tonne de cuivre. Une raffinerie de cuivre qui produit 600 tonnes par jour, utilise 1092 cuves d'électrolyse avec 46 anodes par cuve.

### Questions

1. Calculer la concentration molaire volumique des ions cuivre II  $\text{Cu}^{2+}$  dans le bain électrolytique.
2. Faire un schéma d'une électrolyse sur lequel apparaîtront le sens du courant électrique, le sens de déplacement et la nature des porteurs de charge.
3. Ecrire les demi-équations des transformations s'effectuant aux électrodes sachant que seul le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  intervient.
4. En déduire l'équation d'oxydoréduction de la réaction d'électrolyse.
5. Expliquer le terme « anode soluble ».
6. La concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution varie-t-elle au cours de l'électrolyse ?

## DOCUMENT

### COMMENT CHANGER NOTRE COMPORTEMENT EN MATIÈRE D'UTILISATION DES PILES ?

Les piles usées sont des déchets dangereux. Elles sont à l'origine de rejets de métaux lourds toxiques (mercure, plomb, cadmium, nickel, zinc) dans l'environnement. Lorsqu'ils se retrouvent dans la chaîne alimentaire, suite à leur dispersion dans la nature, ces métaux lourds peuvent se révéler très toxiques pour l'être humain et l'animal. Ces matières sont en effet bien souvent cancérigènes et peuvent occasionner des allergies, d'eczémas et des atteintes du système nerveux.

Face à ces dangers réels, il serait impératif de changer notre comportement en matière d'utilisation des piles. Si les piles sont indispensables pour certains usages (pace maker, appareils auditifs), de nombreux appareils peuvent s'en passer. Par exemple, les montres et les réveils peuvent fonctionner à l'énergie mécanique. Les calculatrices peuvent utiliser de l'énergie solaire etc...

Lorsqu'on est amené à faire un achat, préférer des appareils fonctionnant avec d'autres sources d'énergie ou sur secteur. Ils sont plus écologiques et beaucoup plus économiques.

Il est conseillé de renoncer aux gadgets à piles (cartes de vœux musicales, baskets lumineuses...) qui finissent souvent leur vie à la poubelle. Il est également conseillé d'offrir aux enfants des jouets sans piles.

Si on ne peut faire autrement que d'utiliser des piles, choisissons des piles rechargeables. Leur utilisation est déjà plus écologique. Parmi les piles rechargeables choisissons les piles NiMH qui sont les moins nocives pour l'environnement ou à la limite des piles sans mercure.

Après utilisation, ne pas jeter les piles dans la nature ou dans la poubelle et participer à la collecte pour le recyclage des piles.