

TITRE DE LA LEÇON : ELECTROLYSE EN SOLUTION AQUEUSE

Discipline : Sciences Physiques

Sous-discipline : Chimie

Cycle : Lycée

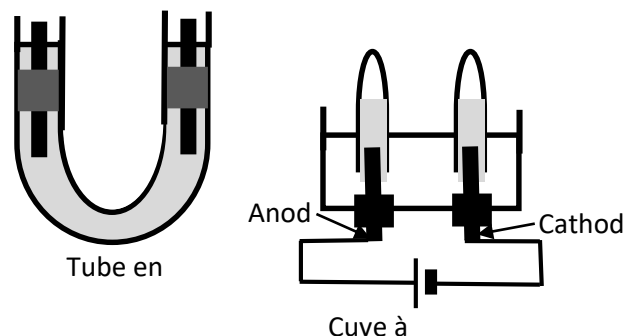
-

Niveaux : Première C et D

Électrolyse en solution aqueuse

Définition : A l'inverse d'une pile, l'électrolyse est un processus permettant une transformation chimique sous l'effet d'un courant électrique. L'électrolyse permet de faire des **réactions d'oxydo-réduction non spontanées** utilisant les électrons fournis par un générateur de courant continu

Dispositif expérimental : l'électrolyse a lieu dans un dispositif appelé électrolyseur. Cela peut être une cuve ou un tube en U à l'intérieur duquel sont plongées deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur. L'électrode reliée à la borne positive est appelée anode ; celle reliée à la borne négative est appelée cathode. Il faut noter que dans une pile l'anode est la borne négative et la cathode la borne positive.



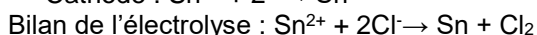
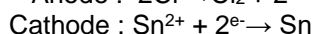
Etude qualitative

L'anode est le siège d'une réaction d'oxydation et la cathode d'une réaction de réduction. Les ions générés migrent dans la solution : les anions vers l'anode et les cations vers la cathode. On peut connaître les réactions qui

se produisent réellement au niveau des électrodes en considérant les composés formés : ce sont les produits de la réaction bilan de l'électrolyse.

Exemples :

Electrolyse d'une solution de chlorure d'étain($\text{Sn}^{+2}; 2\text{Cl}^-$)



Etude quantitative

La quantité d'électricité Q transportée par les électrons est liée à l'intensité du courant et à la durée de l'électrolyse par la relation $|Q| = I \times t$; avec Q en coulomb (C), I en ampère (A) et t en seconde (s). Elle est aussi liée à la quantité n et à la charge électrique élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$: $|Q| = n \times N_A \times e$; $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ étant le nombre d'Avogadro. On peut donc écrire $n \times N_A \times e = I \times t$. De cette relation, on déduit la quantité d'électrons en fonction de l'intensité et de la durée : $n = \frac{I \times t}{N_A \times e}$. A partir de l'équation d'une des réactions aux électrodes, on peut trouver une relation entre la quantité de produit formé au niveau de l'électrode et la quantité d'électrons, puis établir une relation entre la quantité du dit produit, l'intensité I et la durée t de l'électrolyse.

Exemple :

Pour la demi – équation d'oxydation telle que : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$; on pose $\frac{1}{n_{\text{Al}}} = \frac{3}{n_e} = \frac{1}{n_{\text{Al}^{3+}}}$

Exercices d'application

Exercice1 :

On a réalisé l'électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$), avec des électrodes inattaquables. Il s'est produit un dégagement de dioxygène (O_2) à l'anode, et un dégagement de dihydrogène (H_2) à la cathode.

1) Trouve les réactions aux électrodes ainsi que l'équation-bilan de la réaction d'électrolyse. Les couples redox des espèces impliquées sont : Na^+/Na , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.



- 2) L'intensité du courant pendant l'électrolyse est $I = 5,0$ A. La durée de l'électrolyse est $t = 30$ minutes. Détermine le volume de dioxygène qui se dégage à l'anode, sachant que dans les conditions de l'expérience le volume molaire est $V_m = 22,4$ L.

Solution

1) Réactions aux électrodes et équation-bilan

A priori toutes les espèces présentes dans la solution sont susceptibles de réagir, ainsi que le solvant et les électrodes. Dans ce cas précis, les électrodes étant inattaquables, les espèces chimiques susceptibles de réagir sont donc : les ions sodium Na^+ et sulfate SO_4^{2-} , et le solvant, l'eau H_2O . Les réactions possibles sont :

À l'anode : oxydation de H_2O : $6H_2O \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$ (1) ; oxydation de SO_4^{2-} : $2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$ (2)

À la cathode : réduction de H_2O : $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HO^-$ (3) ; réduction de Na^+ : $Na^+ + e^- \rightarrow Na$ (4). Les produits formés au niveau des électrodes montrent que les réactions qui se sont produites sont celles correspondant aux équations (1) et (3). En combinant ces équations de façon à ce que la quantité d'électrons cédés par le réducteur soit égale à la quantité d'électrons captés par l'oxydant (on additionne membre à membre l'équation (1) et l'équation (3) multipliée par 2), on obtient l'équation – bilan : $2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$.

2) Volume de dioxygène

On a : $n = \frac{I \times t}{N_A \times e}$. A partir de l'équation (1), on trouve $n_{O_2} = \frac{n}{4}$. Ce qui conduit à $n_{O_2} = \frac{I \times t}{4F}$. D'où Le volume de dioxygène : $V_{O_2} = n_{O_2} \cdot V_m = \frac{I \times t}{N_A \cdot e} \times V_m$. AN : $V_{O_2} = 0,093$ L.

Exercice2 :

On a réalisé l'électrolyse d'un mélange d'une solution de chlorure d'étain ($Sn^{2+} + 2Cl^-$) et d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$), avec des électrodes inattaquables.

- 1) Écris les équations des réactions possibles aux électrodes, sachant que les couples redox en présence sont : Cl_2/Cl^- ; O_2/H_2O ; H_3O^+/H_2 ; Sn^{2+}/Sn .
- 2) Il se produit un dégagement de dichlore à l'anode et un dépôt métallique à la cathode. Précise les réactions qui se produisent aux électrodes et établis l'équation-bilan de la réaction.
- 3) L'électrolyse dure 40 minutes, et l'intensité du courant est de 5,0 A. Détermine la masse d'étain qui se dépose à la cathode. On donne : masse molaire atomique de l'étain : $M_{Sn} = 119$ g/mol.

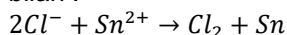
Corrigé

1) Les réactions possibles aux électrodes

À l'anode : oxydation de H_2O : $6H_2O \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$ (1) ; oxydation de Cl^- : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (2)

À la cathode : réduction de H_3O^+ : $2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O$ (3) ; réduction de Sn^{2+} : $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ (4).

2) Les réactions qui se produisent sont : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ (2) et $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$ (4). D'où l'équation-bilan :



3) La masse d'étain qui se dépose à la cathode est : $m_{Sn} = n_{Sn} \times M_{Sn}$; avec $n_{Sn} = \frac{n}{2}$. Comme $n = \frac{I \times t}{N_A \times e}$;

on a donc : $n_{Sn} = \frac{I \times t}{2N_A \times e}$. D'où l'expression $m_{Sn} = \frac{I \times t}{2N_A \times e} \times M_{Sn}$. AN : $m_{Sn} = \frac{5,0 \times 2400}{2 \times 6,02214076 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19}} \times 119 = 7,4$ g.

Exercice à traiter :

On réalise l'électrolyse d'une solution A d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-). On observe un dégagement gazeux sur chaque électrode. A l'anode, le gaz décolore l'indigo ; à la cathode, le gaz détone avec une flamme.

1-Identifie les gaz dégagés (noms et formules).

2-Ecris les équations des réactions qui ont lieu aux électrodes, puis l'équation-bilan.

3-L'électrolyse de 100mL de A donne 20mL de gaz en 3 min à la cathode.

- a) Quel volume de gaz s'est formé à l'anode ?
- b) Quelle est la valeur de l'intensité I du courant ?