

RESUME DE COURS	ELECTROLYSE	Terminale spé
------------------------	--------------------	----------------------

L'électrolyse est utilisée dans la métallurgie ; elle permet de fabriquer des objets métalliques, de les embellir mais aussi de les protéger de la corrosion.

Dans l'industrie chimique, elle permet de préparer des métaux à partir de solutions aqueuses (cuivre, zinc) ou de mélanges fondus (sodium, aluminium), de récupérer certains métaux issus du recyclage d'objets métalliques (étain).

I. PURIFICATION DES METAUX, L'EXEMPLE DU CUIVRE

• La solution électrolytique contient des ions cuivre(II) et de l'acide sulfurique. L'anode est constitué de minerai de cuivre traité par pyrométallurgie et contenant 98 à 99,5 % de cuivre coulé sous forme de plaques (blister). La cathode est formée de feuilles minces de cuivre raffiné.

• À l'anode (constituée de cuivre et des impuretés) : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^-$.

Les atomes de cuivre du blister qui constituent l'anode passent en solution. Les impuretés métalliques, lorsqu'elles sont oxydées, passent en solution à l'état de cations et pourront être récupérées par précipitation. Lorsqu'elles sont insolubles (comme l'argent, l'or ou le platine), elles forment des boues.

• À la cathode, le cuivre se dépose selon l'équation : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(s)}$.

Certaines impuretés passées en solution se déposent en partie avec le cuivre à la cathode et devront être éliminées ultérieurement.

• Ce procédé permet d'obtenir une teneur en cuivre de 99,95 à 99,99 % sur la cathode.

II. DEPOTS ELECTROLYTIQUES

1) Préparation de l'aluminium

• L'aluminium est préparé par électrolyse d'un mélange fondu, appelé cryolithe.

• Les réactions aux électrodes sont complexes. On les schématise de la façon suivante :

- à la cathode : $\text{Al}^{3+}_{(aq)} + 3\text{e}^- = \text{Al}_{(s)}$. L'aluminium est extrait régulièrement ;

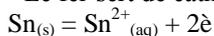
- à l'anode : $2\text{O}^{2-}_{(aq)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{e}^-$

Cette production nécessite environ 2 tonnes d'alumine et 0,1 tonne de cryolithe. La pureté de l'aluminium obtenu par ce procédé est de 99,8 à 99,9 %. Un raffinage, indispensable pour certaines applications, est obtenu par un autre type d'électrolyse et permet de produire un aluminium raffiné à 99,99 %.

2) Étamage de l'acier

• La corrosion métallique est le phénomène d'attaque d'un métal par oxydation. Pour protéger le fer de la corrosion, on le recouvre d'un métal qui sera oxydé à sa place. Le fer (ou un acier) est dit galvanisé lorsqu'on le recouvre de zinc ; on appelle fer-blanc le fer recouvert d'étain.

• Le fer sert de cathode et l'anode est constituée de barres d'étain pur. À l'anode se produit une oxydation :



À la cathode se produit la réduction des ions étain(II) : l'étain se dépose sur la bande de fer (d'acier).

3) Récupération des métaux

Lors des électrolyses industrielles (à anode soluble, par exemple), il se forme des «boues». Les impuretés métalliques, présentes au départ dans l'anode, sont insolubles et se déposent au fond de l'électrolyseur.

Les boues peuvent être récupérées et traitées. On estime que 80 % de l'argent et 15 % de l'or produits dans le monde sont extraits des boues issues de l'électroaffinage des métaux, principalement du cuivre.

On peut récupérer les métaux par d'autres méthodes. Ainsi le recyclage des boîtes de conserves usagées en fer-blanc redonne de l'étain par «désétamage» du fer-blanc

Exercices

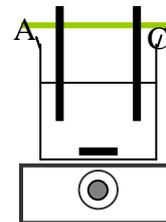
Exo résolu p 215 + les 2 exo parties V et VI, ils correspondent aux exos page 216-217 n° 05 et 07

I. OBJECTIFS.

- Réaliser et analyser la méthode de purification du cuivre par électrolyse.
- Utiliser cette technique à la réalisation d'un dépôt électrolytique d'un métal sur un autre.

II. QUELLE EST LA TECHNIQUE DE L'AFFINAGE DU CUIVRE ?**1) Montage expérimental et protocole.**

- Vous disposez d'un générateur de tension continue, d'un rhéostat ($33 \Omega - 1 \text{ A}$) et d'un multimètre.
- L'électrolyseur utilisé est constitué :
 - d'un béccher contenant la solution électrolytique,
 - de deux électrodes (plaques de cuivre) **soigneusement décapées**, notées **A** (pour anode) et **C** (pour cathode).



Ne pas toucher ces électrodes avec les doigts.

- Peser les électrodes sèches **et noter sur votre rapport**, leurs masses respectives au centième de gramme près.

a) Dessiner sur votre copie, le schéma du circuit électrique à réaliser pour effectuer une électrolyse en y insérant les appareils nécessaires pour pouvoir régler et mesurer l'intensité du courant.

Données :

Schéma du générateur :

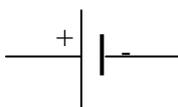


Schéma du rhéostat :

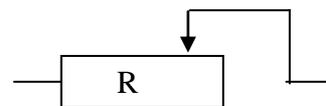


Schéma de l'ampèremètre:



- Relier l'électrode **A** au **pôle +** du générateur et l'électrode **C** au **pôle -** du générateur.

Faire vérifier par le professeur le schéma électrique

- Verser dans un béccher environ 100 mL (prélevé à l'aide de l'éprouvette graduée) de solution de sulfate de cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ à $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (les électrodes doivent plonger jusqu'à environ mi hauteur).

- Installer sous le béccher un agitateur magnétique en évitant que le turbulent ne heurte les plaques de cuivre lors de sa rotation.

- Mettre le générateur sous une **tension fixe de 14 V** et régler son intensité environ au max

- Réaliser le montage électrique. **NE PAS ALLUMER LE GENERATEUR**

- Mettre l'ampèremètre sur le calibre 2 A continu

Faire vérifier par le professeur le montage

b) Mettre le générateur sous tension et régler **rapidement** l'intensité du courant à environ **1 A** à l'aide du rhéostat (**noter la valeur exact de I sur votre rapport**)

Rem : L'intensité ne doit pas varier au cours l'électrolyse, régler la valeur à l'aide du rhéostat

- Déclencher le chronomètre. La durée de l'électrolyse est fixée à environ 30 minutes.

L'agitation constante de la solution est essentielle pour assurer la stabilité du courant !

Pendant la durée de cette opération, passez aux questions 2 et III.

- Au bout de 30 minutes, couper le générateur, extraire délicatement les deux plaques et les rincer délicatement à l'eau distillée.

c) Noter la durée exacte Δt de l'électrolyse sur votre rapport

d) Observer et décrire l'état des deux électrodes.

e) Peser l'anode et noter sur votre copie sa masse notée m .

- En déduire la masse qui a disparue, notée Δm

f) Peser la cathode et noter sur votre copie sa masse notée m_c

- En déduire la masse qui est apparue, notée Δm_c

g) Quelle constatation peut-on faire compte tenu de la précision de la balance utilisée ?

2) Comment interpréter cette électrolyse ?

a) Compléter votre schéma en indiquant :

- la position de A et de C,
- En rouge, le sens du courant dans le circuit électrique,
- En vert, le sens de déplacement des électrons dans les conducteurs métalliques
- En bleu, le sens de déplacement des ions cuivre (II) dans la solution électrolytique.
- La position de l'Anode et de la Cathode,

b) - Identifier (sur le schéma) l'électrode à laquelle se produit la réaction d'oxydation et l'électrode à laquelle se produit la réaction de réduction.

- Ecrire les réactions aux électrodes. (**Couple en jeu : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$**)

c) En déduire la réaction d'oxydo-réduction correspondant à la transformation chimique provoquée par le passage du courant dans le circuit.

- Justifier l'expression "électrolyse à anode soluble".

- Expliquer pourquoi cette technique permet de purifier du cuivre contenant des traces de métaux précieux inoxydables?

III. QUESTIONS : PEUT-ON PREVOIR LA MASSE DU DEPOT DE CUIVRE ?**Données physico-chimiques :**

Charge élémentaire : $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Constante d'Avogadro : $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masse molaire du cuivre : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1 Faraday : $1F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

1) À partir de l'intensité (prendre l'intensité pratique) et de la durée (prendre Δt pratique), calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours de cette électrolyse puis en déduire la quantité d'électrons $n_{(e)}$ ayant circulé pendant cette durée.2) Établir sur votre copie, un tableau d'avancement avec la $\frac{1}{2}$ équation qui a lieu à **L'ANODE**. On notera n_0 le nombre de mole de cuivre à l'état initial et n le nombre de mole de cuivre à l'instant t 3) Trouver une relation entre la quantité d'électrons $n_{(e)}$ et l'avancement x 4) a) Montrer que la masse m de cuivre qui reste sur l'anode se met sous la forme :

$$m = m_0 - M_{\text{Cu}} \cdot \frac{n(\hat{e})}{2} \quad (\text{avec } m_0 \text{ la masse de cuivre au départ})$$

b) Calculer m c) En déduire la masse théorique de cuivre qui a disparue noté $\Delta m_{\text{théorique}}$ d) Comparer $\Delta m_{\text{théorique}}$ à Δm pratique. Conclusion

5) a) Ecrire le bilan de l'électrolyse.

b) Indiquer sur l'équation, où se trouve le cuivre de la cathode et où se trouve le cuivre de l'anode

c) Établir sur votre copie, un tableau d'avancement avec le bilan de l'électrolyse. On notera $n_0(\text{A})$ le nombre de mole initial de cuivre à l'anode, $n_0(\text{C})$ le nombre de moles initial de cuivre à la cathoded) Donner l'expression de la masse théorique du dépôt de cuivre à la cathode notée m_{cath} en fonction de l'avancement x puis en fonction du nombre de mole d'électrons échangés.e) Calculer m_{cath} . La comparer à la masse mesurée Δm_c . Conclusion6) Déterminer la concentration en ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ dans la solution après Δt secondes.**IV. EXERCICE : UNE APPLICATION AUX DEPOTS ELECTROLYTIQUES.**On veut protéger une pièce en fer de la corrosion. Pour cela, on utilise deux techniques : la **galvanisation** (par immersion dans un bain de zinc fondu) ou par **électrozingage**, opération au cours de laquelle du zinc est déposé par électrolyse.

1) Dresser la liste du matériel et des produits nécessaires pour y parvenir.

2) Dessiner le schéma électrique du montage.

3) Que met-on à la cathode ? A l'anode ?

4) On fixe la durée de l'électrolyse à 15 minutes et l'intensité du courant à 0,40 A.

Ecrire les réactions aux électrodes.

(Couple en jeu : $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(s)}$).5) Calculer la masse théorique du dépôt de zinc en sachant que la lame de zinc fait initialement $m_0 = 10 \text{ g}$ **Données physico-chimiques :**

Masse molaire du zinc : $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
--

V. ANODISATION DE L'ALUMINIUM (EXERCICE)

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, puis un lavage dans une solution d'acide nitrique et, enfin, un rinçage abondant à l'eau courante.

Pour l'électrolyse, l'électrolyte est une solution d'acide sulfurique à 2 mol.L^{-1} .
La **cathode** est une lame de **plomb** et l'**anode** la plaque d'**aluminium** décapée.
L'intensité d'électrolyse est de **150 A**.

On admettra qu'en fin d'électrolyse l'anode s'est recouverte d'une couche d'alumine $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$ d'épaisseur $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et de masse volumique $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

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) $[\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}]^-$. Écrire l'équation de cette réaction.

DONNEES : Il faut considérer les couples d'oxydoréduction : $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ et $[\text{Al}(\text{OH})_{4(aq)}]^-/\text{Al}$

Comme c'est en milieu basique on aussi : $\text{H}^+_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} = \text{H}_2\text{O}$

3) Le lavage à l'acide nitrique a pour but d'éliminer toute trace d'ions $\text{HO}^-_{(aq)}$. Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

DONNEES : Il faut considérer les couples acido-basiques :

$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ pour l'acide nitrique

et $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{HO}^-_{(aq)}$ pour la soude

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.

DONNEES : Il faut considérer les couples d'oxydoréduction : $\text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)}$ et $\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}/\text{Al}_{(s)}$

5) Calculer la durée de l'électrolyse.

DONNEES :

Pour calculer le nombre de moles de zinc qui c'est déposé :

- Utiliser le fait que le volume V de la couche de zinc est égale à sa surface S multipliée par son épaisseur d : $V = S \cdot d$
- Utiliser la masse volumique du zinc

- Utiliser la $\frac{1}{2}$ équation à l'anode pour calculer le nombre de moles d'électrons échangés

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.

VI. ELECTROZINGAGE INDUSTRIEL (EXERCICE)

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 $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$. Le courant d'électrolyse est de $25,0 \text{ A}$ et la tension 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 de formule $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{Cl}_{3(s)}$ et 50 g de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$.

La cathode est constituée d'un seau et l'anode est du zinc pur ; la masse volumique du zinc est $= 7,1 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ sont ici des ions spectateurs.

Dans un premier temps, nous admettons que seul l'élément zinc participe aux réactions se déroulant aux électrodes.

1) Déterminer la formule et la concentration des espèces présentes dans la solution avant électrolyse.

2) Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes.

DONNEES : Il faut considérer le couple d'oxydoréduction : $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}/\text{Zn}_{(aq)}$

3) Calculer la durée minimale de cette électrolyse pour obtenir le dépôt souhaité et l'énergie électrique consommée pour cela.

DONNEES :

Energie électrique : $E = U \cdot I \cdot \Delta t$

(E : Joules ; U : Volts ; I : Ampères ; Δt : secondes)

4) Une observation soignée des électrodes montre que des gaz se dégagent faiblement aux deux électrodes ; l'un d'entre eux décolore l'indigo.

À partir de la composition qualitative de la solution, identifier ces gaz et écrire les équations de leurs réactions de formation.

DONNEES :

$\text{H}_2(g)$ décolore l'indigo

Les ions ammonium $\text{NH}_4^+_{(aq)}$ sont ici des ions spectateurs

5) En raison de la formation de ces gaz, le dépôt de zinc à la cathode s'effectue avec un rendement de 90% ; en déduire :

a) la durée réelle de l'électrolyse

b) l'énergie électrique consommée par l'électrolyseur.

PRODUITS AU BUREAU :

- 2 L de solution de sulfate de cuivre à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

MATERIEL AU BUREAU :

- 2 béchers de 500 mL
- 1 marqueur permanent
- Gants
- Lunettes de protection
- 2(voire plus) balances de précision au centième de gramme

PRODUITS PAR GROUPE :**MATERIEL PAR GROUPE :**

- 1 générateur idéal de tension 0-14V
- 1 rhéostat ($33 \Omega - 1A$)
- 4 fils de connexion
- 1 Ampèremètre
- 1 bécher de 100 mL
- 2 électrodes (plaque de cuivre)
- 2 pinces crocodile
- 1 morceau de toile émeri
- 1 éprouvette graduée de 100 mL
- 1 agitateur magnétique + barreau aimanté
- 1 chronomètre