

Manitoba

Éducation, Citoyenneté et Jeunesse

CHIMIE 12^E ANNÉE

Regroupement 6 : L'électrochimie

Juillet 2008

Pour en savoir plus, prière de communiquer avec :

Danièle Dubois-Jacques

Conseillère en sciences de la nature

Bureau de l'éducation française

1181, avenue Portage, bureau 509

Téléphone : 1 800 282-8069, poste 6620 ou 945-6620 (à Winnipeg)

Courriel : daniele.dubois-jacques@gov.mb.ca

BLOC A : La série d'activité

C12-6-01 Élaborer de façon expérimentale une série d'activité;
RAG : C2

C12-6-02 Prédire la spontanéité de réactions à partir d'une série d'activité;
RAG : D3

C12-0-S1 adopter des habitudes de travail qui tiennent compte de la sécurité personnelle et collective, et qui témoignent de son respect pour l'environnement, entre autres connaître et prendre les précautions nécessaires à la sécurité, être au courant du Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT), savoir utiliser l'équipement d'urgence;
RAG : B3, B5, C1, C2

C12-0-S5 enregistrer, organiser et présenter des données et des observations au moyen d'un format approprié,
par exemple des diagrammes étiquetés, des graphiques, des applications multimédias, des logiciels, des sondes;
RAG : C2, C5

Dans le premier regroupement, Les réactions en solution aqueuse, les élèves ont étudié les réactions d'oxydation et de réduction. Ils devraient maintenant pouvoir déterminer les nombres d'oxydation de tous les éléments de toute réaction d'oxydoréduction, et indiquer l'élément oxydé et l'élément réduit ainsi que les agents oxydant et réducteur. Les élèves devraient pouvoir trouver l'équation équilibrée des réactions d'oxydoréduction et bien comprendre le concept de la conservation des électrons. S'ils ne peuvent pas réaliser ces tâches correctement, ils auront de la difficulté à comprendre la section ci-dessous concernant l'électrochimie.

À noter également que le résultat d'apprentissage suivant a été abordé dans le regroupement d'introduction, *Les réactions en solution aqueuse* (C12-1-12). Si désiré, proposer aux élèves de faire une recherche sur les applications des réactions redox, et leur laisser le temps de présenter leurs conclusions dans le cadre du présent regroupement.

En tête

Réviser les concepts d'oxydoréduction du regroupement 1, au besoin.

En quête

Expérience de laboratoire

Pour ce résultat d'apprentissage, proposer aux élèves de réaliser une expérience ou une recherche qui permet de trouver de façon qualitative comment la série d'activité peut être élaborée. Il existe une excellente étude qui remonte à plusieurs années et qui utilise les réactions produisant des molécules halogènes libres, Cl_2 , Br_2 et I_2 . Bien des documents, y compris les textes approuvés, proposent habituellement une expérience utilisant des métaux comme Zn, Cu, Pb et parfois Ag, avec leurs ions correspondants, mais peu d'expériences présentent des réactions de réduction négative comme $\text{I}_{2(\text{s})} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}_{(\text{aq})}^-$. L'utilisation de demi-réactions mettant en jeu des halogènes comporte un avantage évident, car elle offre un plus grand choix de réactions de demi-cellules (demi-piles). L'annexe 1 propose une expérience de laboratoire similaire, et la fiche de l'enseignant à l'annexe 2 présente des explications ainsi que les réactions en jeu. Comme cette expérience existe depuis des années, elle n'utilise pas les unités du Système international (version en unités hors SI) et se sert d'un tableau des potentiels standard d'électrodes avec $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, $\text{Br}_{2(\text{aq})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, $\text{I}_{2(\text{aq})}$, $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ sous forme de réactions de réduction. Une fois l'expérience terminée, amener les élèves à créer un tableau de série électrochimique de réactions de réduction où les espèces sont disposées par ordre décroissant

de facilité de réduction, c.-à-d. que $\text{Cl}_2(\text{aq})$ est l'espèce qui est la plus facilement réduite, au sommet du tableau, jusqu'à $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$, l'espèce la moins facilement réduite, au bas du tableau.

D'un point de vue historique, mentionnons qu'à l'origine, les halogènes libres en solution étaient testés au moyen de tétrachlorure de carbone, puis avec du TTE (trichlorotrifluoroéthane ou CFC-113). Ces deux liquides sont maintenant bannis des écoles et ont été remplacés par l'hexane, un solvant organique plus sûr, qui fournit les mêmes résultats que les deux autres solvants dangereux. Si désiré, informer les élèves qu'auparavant, le tétrachlorure de carbone était couramment utilisé dans l'industrie du nettoyage à sec.

L'électrochimie est un sujet idéal pour amorcer la discussion sur les modes de représentation visuel, moléculaire et symbolique des réactions. Comme on le mentionnait précédemment, des recherches récentes montrent que pour que les élèves approfondissent leur connaissance des mécanismes des réactions chimiques, il faut discuter des modes de représentation de ces réactions et en donner des exemples. Cela est particulièrement vrai en électrochimie, un domaine pour lequel il existe des sites Web qui fournissent d'excellentes explications avec animation. Une fois que les élèves auront observé les changements macroscopiques en laboratoire, leur demander de dessiner et d'expliquer ce qui arrive à l'échelle moléculaire. Choisir parmi les animations disponibles celles qui illustrent le mieux ce qui se produit au niveau moléculaire afin d'accroître chez les élèves la compréhension des processus en jeu. L'animation de l'University of Iowa State mentionnée ci-dessous est un excellent exemple des animations disponibles à l'enseignant de chimie.

Enseignement direct

Une fois que les élèves auront établi un tableau d'activité, leur indiquer qu'ils peuvent s'en servir pour prédire la spontanéité des réactions. Comme les élèves ne connaissent pas encore l'importance des potentiels d'électrodes, il serait peut-être sage de passer sous silence les valeurs des potentiels pour ne pas distraire les élèves.

L'annexe 3 fournit un tableau des potentiels standard d'électrode en unités hors SI, qui présente des notes concernant l'espèce la plus facilement réduite, l'espèce qui a le moins d'affinité pour les électrons, etc.

La plupart des séries d'activité nord-américaines sont énumérées sous forme de tableau des potentiels standard de réduction à 25 °C et en solution à une concentration ionique de 1 mole/L, tandis que les séries d'activité européenne sont généralement présentées sous l'angle des potentiels d'oxydation.

Montrer aux élèves que les diverses espèces sont organisées dans le tableau en fonction de :

- leur affinité plus ou moins grande avec les électrons
- leur facilité plus ou moins grande à être réduites ou oxydées
- la force plus ou moins grande en tant qu'agent oxydant ou réducteur

Un certain nombre d'exemples sont fournis d'après les tableaux présentés à l'annexe :

1. Quelle espèce est le plus fort agent oxydant? Réponse : $\text{F}_{2(\text{g})}$
2. Quelle espèce est la moins facilement réduite? Réponse : $\text{Li}^{+}_{(\text{aq})}$
3. Quelle espèce est l'agent réducteur le plus faible? Réponse : $\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$

Ce ne sont que quelques exemples de questions que l'enseignant peut poser et auxquelles les élèves devront répondre en utilisant le tableau des potentiels standard de réduction. On trouvera plus loin d'autres questions d'évaluation.

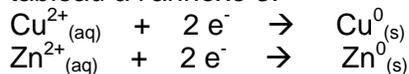
D'après les résultats d'expériences sur les réactions chimiques, contrairement aux expériences faites par les élèves, les chimistes ont découvert que certaines espèces réagissent spontanément alors que d'autres ne réagissent pas. Les élèves ont déjà appris, au cours de chimie de 10^e année, que les métaux alcalins réagissent pour devenir des ions positifs, perdant des électrons en cours de route pour devenir stables et avoir une structure électronique similaire aux gaz

1. Placer une bande de zinc métallique dans une solution 1,0 mol/L de nitrate de cuivre (II).

Réponse : Les espèces disponibles pour la réaction sont les suivantes : $\text{Zn}^0_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$.

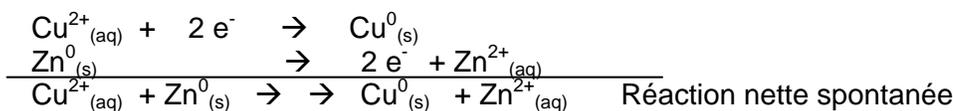


Les ions $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ne réagiront pas, à moins que la solution soit acide. Voir le tableau à l'annexe 3.



D'après le tableau, Cu^{2+} a une affinité pour les électrons plus grande que Zn^{2+} , donc Cu^{2+} attirera des électrons et sera réduit pour devenir Cu^0 au cours du processus. Ces électrons seront donnés par Zn^0 , qui sera oxydé par le fait même pour devenir Zn^{2+} .

Les deux réactions sont les suivantes :

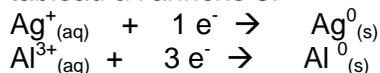


2. Une bande d'aluminium métallique est plongée dans une solution à 1,0 mol/L de nitrate d'argent.

Réponse : Les espèces disponibles pour la réaction sont : $\text{Al}^0_{(\text{s})}$, $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$.

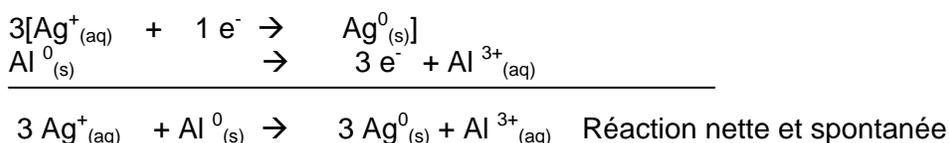


Les ions $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$ ne réagiront pas, à moins que la solution soit acide. Voir le tableau à l'annexe 3.



D'après le tableau, Ag^+ a une affinité pour les électrons plus grande que Al^{3+} , donc Ag^+ attirera des électrons et sera réduit au cours du processus pour devenir Ag^0 , provoquant l'oxydation d' Al^0 , qui donnera des électrons et deviendra Al^{3+} .

Les deux réactions sont les suivantes : la première réaction est multipliée par 3 pour équilibrer le nombre d'électrons donnés et gagnés.



- B. Demander aux élèves de se servir de tableaux de réactions d'oxydoréduction pour répondre aux questions suivantes :

p. ex., Parmi les espèces suivantes : Au^{3+} , $\text{Cr}^0_{(\text{s})}$, Sr^{2+} , Br^- , laquelle (ou lesquelles) :
a) est la plus facilement réduite, c.-à-d. l'agent oxydant le plus fort Au^{3+}

- b) a la plus grande affinité pour les électrons Au³⁺
- c) est la moins facilement oxydée Cr⁰
- d) est la plus facilement oxydée Br⁻
- e) oxydera Sn²⁺ en Sn⁴⁺ Au³⁺
- f) peut réduire F_{2(g)} en 2 F⁻_(aq) Br⁻ et Cr⁰

C. Au cours d'une expérience comme celle que vous avez faite en classe, des feuillets d'or, d'argent et d'étain sont plongés dans des béciers contenant leurs solutions ioniques. Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1) Sn⁰_(s) + Ag⁺_(aq) → dépôt d'argent (Ag) métallique
- 2) Au³⁺_(aq) + Sn⁰_(s) → dépôt d'or (Au) métallique
- 3) Au⁰_(s) + Ag⁺_(aq) → aucune réaction

Placer les ions utilisés dans l'expérience par ordre décroissant de force d'attraction des électrons (c.-à-d. avec en tête de liste les espèces ayant la plus grande affinité pour les électrons).

Réponse : D'après la première réaction, on peut déduire que pour que la réaction se produise conformément à la notation, Ag⁺ doit avoir une affinité pour les électrons qui est supérieure à celle de Sn²⁺, donc Ag⁺ doit être placé au-dessus de Sn²⁺ dans un tableau où l'espèce ayant la plus grande affinité pour les électrons est placée en haut.

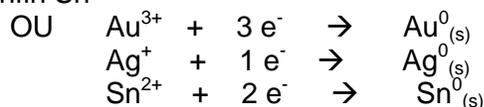
De même, la réaction 2 indique que pour que la réaction se produise telle qu'indiquée dans la notation, Au³⁺ a une plus grande affinité pour les électrons que Sn²⁺, donc, Au³⁺ doit être placé au-dessus de Sn²⁺ dans un tableau où l'espèce ayant la plus grande affinité pour les électrons est placée en premier.

À NOTER le raisonnement inverse à cette explication, qui est vraiment intéressant.

Si la réaction 3 avait provoqué la formation de produits, en suivant la même logique que dans les deux réactions précédentes, Ag⁺ aurait dû être placé au-dessus de Au³⁺ dans le tableau!! Mais la réaction **ne s'est pas** produite, donc le raisonnement inverse est vrai et Au³⁺ doit être placé au-dessus d'Ag⁺.

La liste complète des réactions ou des espèces ayant la plus grande affinité pour les électrons serait la suivante :

Au³⁺, ensuite Ag⁺ et enfin Sn²⁺



D. Question à débattre

Les substances A, B, C, D et E sont des métaux qui forment des ions positifs. Les ions du métal A réagissent avec le métal E, mais pas avec le métal C. Toutefois, le métal C ne réagit pas avec des solutions contenant des ions des métaux D et B. Le métal D ne réagit pas avec les ions du métal B.

Placer les IONS MÉTALLIQUES par ordre décroissant, le meilleur agent oxydant en premier (en tête de liste).

Réponse : Maintenant que les élèves saisissent mieux la logique qui sous-tend le classement des diverses espèces, une courte explication pourrait être fournie. Supposons un cas facile, où des ions métalliques ont une valence de 1+

$A^+ + E^0 \rightarrow$	Réaction	Donc A^+ sera au-dessus de E^+
$A^+ + C^0 \rightarrow$	Aucune réaction	Donc C^+ sera au-dessus de A^+
$D^+ + C^0 \rightarrow$	Réaction	Donc D^+ sera au-dessus de C^+
$B^+ + C^0 \rightarrow$	Réaction	Donc B^+ sera au-dessus de C^+
$B^+ + D^0 \rightarrow$	Aucune réaction	Donc D^+ sera au-dessus de B^+

La liste des espèces, à commencer par le meilleur agent oxydant (donc en ordre décroissant), serait la suivante : D^+ , B^+ , C^+ , A^+ , E^+ .

BLOC B : L'évolution historique des piles voltaïques

C12-6-03 Retracer dans les grandes lignes l'évolution historique des piles voltaïques, entre autres les contributions d'Alessandro Volta, de Luigi Galvani;

RAG : A2, A4, B1

C12-0-R1 tirer des informations d'une variété de sources et en faire la synthèse, entre autres imprimées, électroniques et humaines;

RAG : C2, C4, C6

C12-0-R2 évaluer l'information obtenue afin de déterminer l'utilité des renseignements, *par exemple l'exactitude scientifique, la fiabilité, le degré d'actualité, la pertinence, l'objectivité, les préjugés;*

RAG : C2, C4, C5, C8

C12-0-R3 citer ou noter des références bibliographiques selon les pratiques acceptées;

RAG : C2, C6

C12-0-N1 expliquer le rôle que jouent les théories, les données et les modèles dans l'élaboration de connaissances scientifiques;

RAG : A1, A2

C12-0-N2 Décrire, d'un point de vue historique, la façon dont les observations et les travaux expérimentaux de nombreuses personnes ont abouti à la compréhension moderne de la matière;

RAG : A1, A4

C12-0-N3 décrire comment des connaissances scientifiques évoluent à la lumière de nouvelles données et à mesure que de nouvelles idées et de nouvelles interprétations sont avancées;

RAG : A1, A2

En quête

Recherche

Inviter les élèves à faire une recherche sur le développement historique de la pile voltaïque (galvanique) et de préparer un rapport sur leurs constatations, individuellement ou en petits groupes. Leur suggérer de consulter les sites Web suivants :

http://mendeleiev.cyberscol.gc.ca/Chimisterie/9606/DL_aroche.html

<http://membres.lycos.fr/veloclub/faits/galvanivolta/>

<http://www.memo.fr/Dossier.asp?ID=1223>

http://fr.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta

http://agora.gc.ca/mot.nsf/Dossiers/Alessandro_Volta

Les piles voltaïques sont des cellules électrochimiques servant à convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Les piles voltaïques sont aussi appelées piles galvaniques, d'après Luigi Galvani. Voir l'annexe 4 pour de l'information sur Galvani et Volta.

<http://www.corrosion-doctors.org/Biographies/GalvaniBio.htm> (site anglais)

<http://www.italian-american.com/volta.htm> (site anglais)

Recherche sur le Net

Aux adresses URL suivantes, on peut voir une partie de l'histoire de la cellule électrochimique, ainsi que des images de certaines piles voltaïques originales.

http://physics.kenyon.edu/EarlyApparatus/Electricity/Electrochemical_Cell/Electrochemical_Cell.html (site anglais)

http://fr.wikipedia.org/wiki/Pile_volta%C3%AFque

<http://www.tetraconcept.com/grizzly/pile.htm>

<http://www.musee-communication.com/Photos%20collection/foto1.html>

Consulter l'explication très claire de diverses cellules électrochimiques à l'adresse URL suivante : http://www.funsci.com/fun3_en/electro/electro.htm (site anglais)

À l'adresse URL ci-dessous, on présente un diagramme d'une cellule électrochimique, avec les explications correspondant aux parties visées par le curseur.

<http://chimge.unil.ch/En/redox/1red13.htm> (site anglais)

Activité/Démonstration

Inviter les élèves à construire une pile au citron (voir *Chimie 11-12*, p. 611).

OU

Proposer aux élèves de reproduire l'expérience de Volta et de construire une pile voltaïque. Préciser qu'ils doivent alterner les pièces de cinq sous et d'un sou, et les pastilles de carton trempées (dans l'eau salée) et brancher un fil conducteur entre le bas et le haut de la pile. Leur proposer de montrer comment un courant électrique est généré en plaçant un disque de zinc sur le dessous de la pile, avec un papier filtre trempé dans une solution d'électrolyte au milieu, et un disque de cuivre sur le dessus (cette disposition en « sandwich » est appelée « élément »). Après avoir empilé les six éléments, en prenant garde d'éviter que la solution ne s'égoutte par les côtés (ce qui peut provoquer un court-circuit), utiliser deux fils avec des pinces crocodiles – une au bas de la pile et l'autre sur le dessus – pour mesurer le voltage (la tension) entre le disque de zinc du bas et le disque de cuivre du haut. Il est possible d'utiliser la pile voltaïque pour alimenter une petite horloge, un thermomètre ou une calculatrice à affichage à cristaux liquides (LCD).

En fin

Inviter les élèves à répondre à la question suivante :

En quoi serions-nous touchés si les cellules électrochimiques n'existaient pas? Comment notre vie en serait-elle changée?

Stratégies d'évaluation suggérées

Tâche avec papier et crayon

Décrire comment l'électrochimie permet de produire de l'énergie dans les piles.

Habilités en laboratoire

Évaluer les habiletés en laboratoire des élèves, s'ils ont eu comme directive de faire l'expérience de Volta au laboratoire sous forme de démonstration ou d'activité, à l'aide de la liste de vérification fournie en annexe.

Discussion en classe

Faire un remue-méninges afin de dresser une liste des articles qui nécessitent une pile pour fonctionner.

Présentation par les élèves

Demander aux élèves de présenter leurs constatations sur l'historique du développement des piles voltaïques. Utiliser les rubriques de l'annexe pour évaluer leurs présentations.

Après une recherche sur le Net ou les présentations en classe, inviter les élèves à décrire la recherche effectuée par un scientifique de leur choix ayant participé au développement des piles électrochimiques.

Montage visuel

Proposer aux élèves de tracer un diagramme illustrant la pile de Volta (pile voltaïque) et d'expliquer pourquoi (ou comment) elle produit un courant électrique.

Évaluer ces montages visuels à l'aide des rubriques pour les montages visuels fournies en annexe.

BLOC C : La pile voltaïque

C12-6-04 Expliquer le fonctionnement d'une pile voltaïque (galvanique) à l'échelle macroscopique, moléculaire et symbolique,

entre autres écrire la demi-réaction, la réaction globale et la notation abrégée;

RAG : D3, E4

C12-6-05 Construire une pile voltaïque (galvanique) fonctionnelle et mesurer sa tension;

RAG : C2

C12-0-C1 Utiliser des stratégies et des habiletés appropriées pour développer une compréhension de concepts en chimie,

par exemple les analogies, les cadres de concepts, les organigrammes, les manipulatifs, les représentations moléculaires, les jeux de rôle, les simulations, les cadres de tri et de prédiction, les cycles de mots;

RAG : D3

C12-0-S4 Sélectionner et utiliser l'équipement scientifique de façon appropriée et sécuritaire, *par exemple la verrerie jaugée, la balance, le thermomètre;*

RAG : C1, C2

C12-0-S5 Enregistrer, organiser et présenter des données et des observations au moyen d'un format approprié,

par exemple des diagrammes étiquetés, des graphiques, des applications multimédias, des logiciels, des sondes;

RAG : C2, C5

C12-0-A1 Faire preuve de confiance dans sa capacité de mener une étude scientifique en chimie;

RAG : C2, C5

En tête

Démonstration / Résultats divergents

Au début du cours, apporter du jus d'orange. En prendre une gorgée et vider le reste dans un bécher; y plonger deux électrodes métalliques, l'une en magnésium, l'autre en cuivre. Relier les deux électrodes à une horloge à grand cadran. Observer les aiguilles qui commencent à avancer et commenter ainsi : « Nous avons mis la pendule à l'heure; nous pouvons maintenant commencer la classe ». Une autre démonstration pourrait consister à insérer un sou en cuivre et une lame de

Le quart du cours de sciences de la nature de 9^e année est consacré à la nature de l'électricité. Dans cette étude détaillée de l'électricité, les élèves ont fait le lien entre le modèle particulaire de l'électricité et la structure atomique (RAS S1-3-04), ont construit des diagrammes de circuits électriques (RAS S1-3-13) et ont utilisé des instruments appropriés pour mesurer la tension (RAS S1-3-14). Ils devraient donc posséder les connaissances préalables relatives aux circuits électriques, mais il serait bon de récapituler cette matière.

zinc propre dans un citron, reliés à un voltmètre ou à une horloge, par exemple. Les détails de l'expérience de l'horloge-citron sont fournis aux adresses URL suivantes :

http://www.funsci.com/fun3_en/electro/electro.htm#2 (site anglais)

<http://atchimiebiologie.free.fr/horloge-citron/horloge-citron.html>

Les trois modes de représentation - cellules électrochimiques

Demander aux élèves d'expliquer le fonctionnement des cellules électrochimiques selon les trois modes de représentation : visuel (macroscopique), particulière (microscopique) et symbolique.

Après la présentation de cette section, les élèves devraient comprendre qu'une réaction chimique peut servir à créer un courant électrique. Une pile voltaïque est un appareil qui utilise une réaction rédox spontanée pour produire de l'énergie électrique. Selon la loi de la conservation de l'énergie, l'énergie ne peut être ni créée, ni détruite, mais elle est simplement convertie d'une forme à une autre. Dans une pile voltaïque, l'énergie chimique d'une réaction rédox spontanée est convertie en énergie électrique.

Une cellule électrochimique est le siège de nombreux processus chimiques et électriques. Amener les élèves à expliquer les réactions prenant place dans les deux demi-cellules en termes de flux d'électrons, de flux d'anions et de flux de cations.

Les animations suggérées ci-dessous aideront les élèves à comprendre les phénomènes qui se produisent à l'échelle microscopique et les représentations symboliques subséquentes.

Construction d'une pile voltaïque

Inviter d'abord les élèves à construire une pile voltaïque à réaction spontanée à partir de leur connaissance de la série électrochimique discutée dans les RAS C12-6-01 et C12-6-02. Leur fournir le matériel suivant : voltmètres, fils, pinces crocodiles, tubes en U, ouate, métaux communs et leurs solutions ioniques à 1,0 mol/L, et une solution à 1,0 mol/L de nitrate de sodium, de potassium ou d'ammonium pour le pont salin.

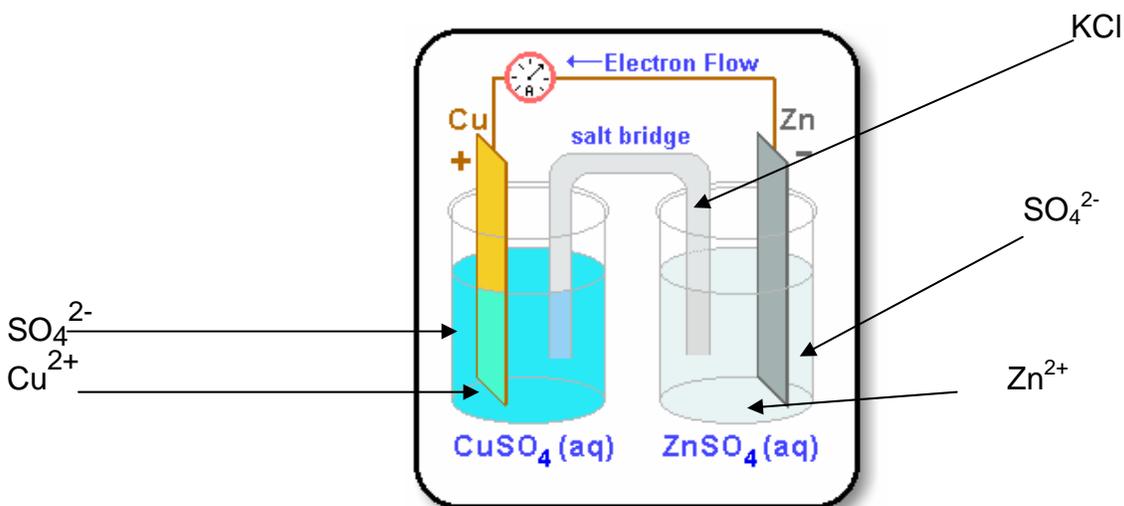
Demander aux élèves d'écrire la réaction spontanée, en indiquant la réaction de réduction, la réaction d'oxydation, les deux réactions des demi-cellules à l'aide du tableau rédox présenté dans les sections précédentes. Confirmer la spontanéité des réactions, puis demander aux élèves de former des groupes pour construire leur pile, et de mesurer la tension (le voltage) entre les électrodes.

À noter que les élèves n'obtiendront probablement pas la tension nette prévue (E_{pile}). Selon l'équation Nernst, le voltage maximal dépend de la concentration, si la température est constante. Immédiatement après le branchement du circuit, les concentrations commencent à changer : celle des ions du réactif diminue puisque les ions sont utilisés, et la concentration des ions du produit augmente à mesure que le produit est formé. Conformément au principe de Le Chatelier, le système est soumis à un stress et tente de rétablir l'équilibre en stimulant la réaction inverse et en réduisant le voltage net de la pile. À ce stade, demander aux élèves quelles conditions entraîneraient un déplacement de l'équilibre vers la droite (réaction directe) et une augmentation du voltage.

Un gradient (une chute) de concentration se produirait à chaque électrode, causant un excès d'un des ions et une pénurie des autres ions pour la réaction nette.

Chacun des textes approuvés fournit une bonne méthode de recherche pour les élèves. Le texte de Pearson présente une illustration très claire du processus en jeu dans la pile à l'échelle moléculaire.

Le diagramme ci-dessous illustre la cellule électrochimique correspondant à la réaction suivante :



Electron Flow : flux d'électrons

Salt bridge : pont salin

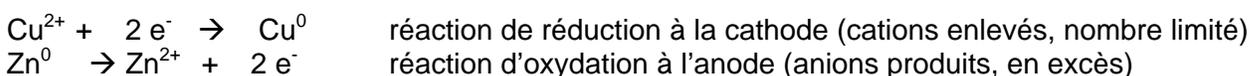
La pile électrochimique ci-dessus illustre un cas particulier. La première version réussie de cette cellule a été construite par John Frederic Daniell (1790-1845). Une recherche sur Internet peut fournir tous les renseignements requis. Cette illustration au niveau particulière d'une cellule électrochimique avec des électrodes de Cu et de Zn est maintenant appelée la pile Daniell.

Dans le diagramme, les deux demi-cellules sont reliées par un pont salin, qui contient une solution ionique d'un sel soluble, comme KCl. Ce pont sert de circuit interne et permet de maintenir l'équilibre électrique entre les deux demi-cellules. Dans le cas présent, comme il y a production d'ions zinc à l'anode, rendant le compartiment anodique positif avec un excès d'ions positifs, les ions Cl se déplacent du pont salin vers l'anode de façon à maintenir la neutralité électrique dans cette demi-cellule. Dans le cas de la cellule de cuivre de la cathode, les ions cuivre sont enlevés de la solution, la rendant électriquement négative. Pour contrer cet effet, des ions K positifs du pont salin vont se rendre à la cathode pour rétablir, encore une fois, la neutralité électrique de la cellule cathodique. Quand les deux demi-cellules sont reliées par un fil électrique permettant aux ions de se déplacer, et un autre fil pour les déplacements des ions positifs et négatifs, on obtient une pile électrochimique.

Chaque pile galvanique devrait comprendre :

une anode (zinc), qui sera oxydée (perdra des e^-).

une cathode (cuivre) qui sera réduite (captera des e^-).



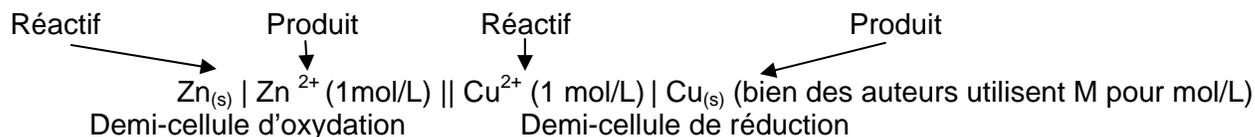
Les électrons circulent de l'anode à la cathode dans une pile électrochimique.

Les anions se déplacent vers l'anode et les cations, vers la cathode.

La migration des ions est essentielle au fonctionnement de la pile puisque l'accumulation de la charge ionique dans la solution autour des électrodes s'opposerait au déplacement des électrons. Le résultat est un voltage de +1,10 V.

La même pile peut être construite au moyen d'un matériau poreux (verre de carton) agissant comme pont salin. Laisser aux élèves le choix de construire leurs piles avec un pont salin ou un matériau poreux.

Une notation abrégée est souvent utilisée pour représenter le diagramme de la pile voltaïque.



La ligne verticale simple représente la limite de phase entre le métal et la solution ionique. La ligne verticale double représente le pont salin. Par convention, la réaction anodique est indiquée d'abord, à gauche de la ligne double, et la réaction cathodique est placée en deuxième, à la droite de la ligne double.

Animations / Simulations

[Department of Chemistry University of Iowa St \(site anglais\)](#)

Electrochemical Cell Experiment (simulation)

Cette simulation aide les élèves à créer leur propre cellule électrochimique. Les élèves doivent choisir les électrodes et les solutions ioniques nécessaires pour créer une cellule électrochimique fonctionnelle.

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/electroChem/volticCell.html>

En fin

1. Inviter les élèves à faire une recherche sur Internet et à décrire les travaux de certains scientifiques ayant participé à la mise au point des cellules électrochimiques.
2. Inviter les élèves à expliquer comment la citation d'Anaxagore de Clazomènes, « *Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme* » se rapporte à la pile voltaïque.

Stratégies d'évaluation suggérées

Diagramme d'une pile voltaïque

Les élèves doivent pouvoir dessiner le diagramme d'une pile voltaïque et identifier les électrodes positive et négative, l'anode, la cathode, les demi-réactions, la direction du déplacement des électrons, la direction du flux des ions, les solutions utilisées, laquelle des électrodes est érodée, laquelle accepte des ions métalliques, la réaction nette de la pile et le voltage produit. Insister sur la nature particulière de la matière au moment d'expliquer les réactions qui se produisent aux électrodes, le déplacement des ions, la circulation des électrons dans le circuit, ainsi que le maintien de la neutralité électrique dans toutes les parties de la pile.

Habilités en laboratoire

Les élèves devraient pouvoir construire et tester des piles voltaïques simples. Évaluer les habiletés en laboratoire au besoin à l'aide des rubriques d'évaluation proposées en annexe. Inviter les élèves à comparer les résultats de leurs piles et à expliquer les différences de voltage. Faire en sorte que plusieurs groupes d'élèves utilisent les mêmes électrodes pour assurer la comparabilité des résultats.

BLOC D : Le potentiel standard

C12-6-06 Définir le potentiel standard d'une électrode, entre autres avec l'électrode d'hydrogène comme électrode de référence;
RAG : D3

C12-6-07 Calculer les potentiels standard de piles à partir des potentiels standard d'électrodes donnés;
RAG : D3

C12-6-08 Prédire la spontanéité de réactions à partir de potentiels standard d'électrode;
RAG : D3

C12-0-C1 Utiliser des stratégies et des habiletés appropriées pour développer une compréhension de concepts en chimie, *par exemple les analogies, les cadres de concepts, les organigrammes, les manipulatifs, les représentations moléculaires, les jeux de rôle, les simulations, les cadres de tri et de prédiction, les cycles de mots;*
RAG : D3

En tête

Au début de la section précédente, on mentionnait que le cours de sciences de la nature de 9^e année présentait des notions très détaillées sur l'électricité, et pour compléter cette information, les élèves ont discuté du transfert des électrons pendant une bonne partie du cours de cette année. Cependant, chaque fois qu'une nouvelle strate de connaissances s'ajoute au bagage scientifique des élèves, il importe de récapituler la matière et d'évaluer la compréhension des élèves.

En quête

Enseignement direct – le potentiel standard

Lorsque les scientifiques ont construit les premières piles voltaïques (galvaniques), qui sont en fait des cellules électrochimiques, ils ont enregistré un potentiel net de la pile résultant des réactions mais ils ne savaient pas la contribution de chaque demi-cellule au voltage net total de la pile. Bien des expériences ont été faites en vue de déterminer le potentiel standard absolu (E^0) pour toute demi-réaction ou réaction de demi-cellule. Bon nombre d'électrodes de référence ont été mises à l'essai avant que l'électrode normale à hydrogène ne soit choisie.

Durant ces expériences, des chimistes ont découvert que non seulement la température avait une incidence sur le potentiel net de la pile, mais aussi la concentration des ions en solution et la pression, si un gaz était utilisé. À noter qu'il y a un autre terme souvent utilisé comme synonyme de potentiel standard, et c'est « force électromotrice », abrégée en fem.

Les chimistes ont choisi l'électrode à hydrogène comme électrode de référence par rapport à laquelle le potentiel de toutes les autres électrodes serait mesuré. Les élèves constateront rapidement que ce choix était judicieux, ne serait-ce que parce que cet élément se trouve au milieu du tableau des potentiels standard.

Dans l'électrode à hydrogène montrée ci-dessous, l'hydrogène gazeux est injecté par barbotage dans une solution d'acide chlorhydrique à 25 °C. L'électrode de platine présente une surface sur laquelle les molécules d'hydrogène peuvent se dissocier et sert de conducteur du courant électrique vers le circuit externe.

DIAGRAMME de l'électrode normale à hydrogène

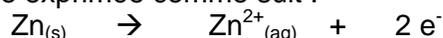
[Insérer un diagramme semblable à celui de Chimie 12, p. 517]

Dans des conditions standard de 1 atmosphère pour l'hydrogène gazeux, et d'une solution de HCl à 1 mol/L, le potentiel de réduction de H^+ à 25 °C est fixé à exactement zéro.

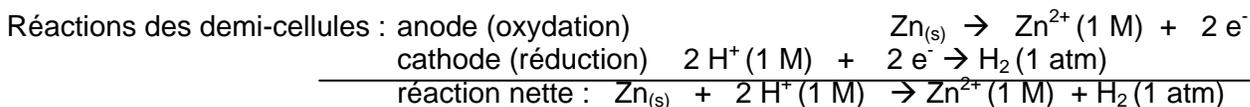


L'électrode normale à hydrogène est souvent mentionnée sous sa forme abrégée, ENH. Une fois que l'électrode normale a été choisie, les scientifiques ont été en mesure d'utiliser cette demi-cellule pour déterminer la fem de toutes les autres demi-réactions de la série électrochimique. Ces valeurs ont été placées dans un tableau en regard des demi-réactions correspondantes de façon à produire un tableau plus utile, celui des potentiels standard de réduction.

Par exemple, dans une pile galvanique formée d'une électrode de zinc et d'une ENH, au cours de la réaction, l'électrode de zinc subit une perte massique, indiquant que la réaction de demi-cellule de l'électrode de zinc doit être exprimée comme suit :



La notation abrégée pour cette cellule serait la suivante : $Zn_{(s)} | Zn^{2+} (1M) || H^+ (1 M) | H_2 (1 \text{ atm}) | Pt_s$



Par convention, la fem standard de la cellule, E^0_{pile} , qui est le résultat du potentiel de la cathode moins celui de l'anode, correspond à la formule suivante :

$$E^0_{\text{pile}} = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$$

$$E^0_{\text{pile}} = E^0 (H^+/H_2) - E^0 (Zn^{2+}/Zn) \quad (\text{la tension mesurée pour la pile est de } 0,76 \text{ V})$$

$$0,76 \text{ V} = 0 - E^0 (Zn^{2+}/Zn) \quad \text{solution pour } E^0 (Zn^{2+}/Zn)$$

$$E^0 (Zn^{2+}/Zn) = -0,76 \text{ V}$$

De même, tous les potentiels d'électrodes ont été déterminés et appariés à la réaction de demi-cellule dans un tableau des potentiels standard d'électrodes.

Montrer maintenant aux élèves comment déterminer la fem nette de la pile à partir des réactions de demi-cellules à l'aide du tableau des potentiels standard de réduction.

Le tableau est structuré en fonction de la tendance des substances à capter des électrons. Cette tendance d'une substance à gagner des électrons correspond à son potentiel de réduction. Pour chaque réaction rédox, la demi-réaction qui est la plus positive se produira sous forme de réaction de réduction, et la demi-réaction qui est la plus négative se produira sous forme d'une réaction d'oxydation.

Le tableau des potentiels standard de réduction sert à déterminer la spontanéité de la réaction et le potentiel électrique d'une pile donnée. Toute valeur positive du potentiel de la pile déterminée en faisant la différence entre le potentiel de demi-réaction de la cathode et celui de l'anode indique qu'il y aura réaction rédox spontanée. Toute valeur négative du potentiel de la cellule d'une pile indique que la réaction rédox ne sera pas spontanée.

Exemple

Calculer le potentiel d'une pile d'argent-cuivre.

Solution

1. Déterminer les demi-réactions pour l'argent et le cuivre à partir du tableau des potentiels standard de réduction.



Étant donné que les ions Ag^+ sont plus facilement réduits que les ions Cu^{2+} , la demi-réaction $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + 1 \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$ sera une demi-réaction de réduction, et la réaction $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$ sera inversée et deviendra la demi-réaction d'oxydation. Une autre façon d'exprimer ce cas est que l'ion Ag^+ a une plus grande affinité pour les électrons que l'ion Cu^{2+} , donc la réaction ayant la fem^+ la plus faible deviendra la réaction d'oxydation. Lorsqu'une demi-réaction est inversée, le signe du potentiel de réduction est aussi inversé.

Ainsi, la demi-réaction d'oxydation sera : $\text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- \quad E^\circ = -0,34 \text{ V}$



2. Substituer les potentiels des demi-cellules dans l'équation.

$$E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{réd}} = (-0,34 \text{ V}) + (+0,80 \text{ V}) = +0,46 \text{ V}$$

Cette cellule (ou pile) a un potentiel de + 0,46 V, ce qui confirme la spontanéité de la réaction.

NOTA

Les textes présentent souvent deux méthodes de calcul du potentiel standard de la pile (E°_{pile}).

$$\begin{array}{l} E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{ox}} + E^\circ_{\text{réd}} \\ E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} \end{array}$$

Les deux formules vont évidemment permettre d'en arriver au résultat correct.

Indiquer aux élèves qu'ils peuvent aussi utiliser la formule $E^\circ_{\text{pile}} = E^\circ_{\text{réd}} - E^\circ_{\text{ox}}$ pour obtenir le potentiel de la pile. Ils ne seront pas obligés alors de changer de signe avant de calculer les valeurs.

En fin

Entrée dans le carnet scientifique/Notes techniques

- Proposer aux élèves de chercher les raisons pour lesquelles l'électrochimie suscite autant d'intérêt « présentement ».
- Les inviter à décrire les étapes à suivre pour prédire si une réaction rédox se produira spontanément. (*Notebook*, Glencoe, p. 287)
- Les amener à expliquer la différence entre E_{pile} positif et E_{pile} négatif. (*Notebook*, Glencoe, p.286)

Stratégies d'évaluation suggérées

Résolution de problèmes

A. Les élèves devraient pouvoir répondre aux questions suivantes sur l'ENH.

1. Pourquoi fallait-il que l'électrode de référence soit une électrode normale à hydrogène (ENH)?
Réponse : Tout couple d'électrodes donne une force électromotrice (fem) précise pour la cellule, mais pour comparer les forces relatives des électrodes et leurs

effets sur la dynamique des piles, les scientifiques devaient trouver une électrode à laquelle ils pourraient comparer toutes les autres. Bon nombre d'électrodes ont été mises à l'essai initialement, mais ce qui rendait l'électrode à hydrogène bien pratique, c'est qu'elle donnait un potentiel qui se situait au milieu du tableau des potentiels.

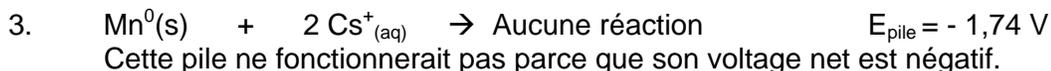
2. En quoi le tableau des potentiels standard de réduction aurait-il été différent si une autre électrode standard avait été choisie plutôt que l'ENH?

Réponse : Si une autre électrode avait été utilisée au lieu de l'électrode à hydrogène, l'ordre d'affinité pour les électrons aurait été le même dans les réactions, mais on aurait attribué la valeur zéro à la nouvelle électrode de référence, et les autres électrodes auraient été comparées à celle-ci. De chaque côté de la nouvelle électrode de référence, on aurait obtenu des nombres positifs et négatifs allant en augmentant à mesure que l'on se serait éloigné de la nouvelle électrode de référence.

- B. Les élèves devraient pouvoir trouver le potentiel net de la pile ou cellule électrochimique pour une réaction donnée, prédire si la réaction serait spontanée et expliquer pourquoi.

Complète les réactions suivantes à l'aide du tableau des potentiels standard de réduction. Calcule le potentiel net de la pile et indique la raison pour laquelle la réaction se produira spontanément tel que le prévoit la notation.

(Les réponses varieront selon les tableaux utilisés.)



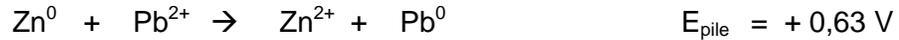
- C. Pour chacune des situations suivantes, écris les réactions ioniques nettes équilibrées, indique les réactions d'oxydation et de réduction et la fem de la pile, prédis si la réaction sera spontanée et explique brièvement pourquoi ou pourquoi pas.

1. Au Moyen-Âge, le fer servait à la confection de chaudrons et casseroles. Serait-il possible d'entreposer une solution d'acétate de cuivre (II) dans ce genre de contenant en fer? Explique ta réponse en indiquant les réactions en jeu et en discutant de la fem.

Réponse : L'ion acétate n'est pas représenté dans le tableau des potentiels standard d'électrode; c'est donc un ion spectateur. La réaction prévue serait :
 $\text{Fe}^0 + 2 \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^0 \quad E_{\text{pile}} = + 0,96 \text{ V}$
 Comme le potentiel net est positif, il y aurait une réaction spontanée. Ce ne serait pas une bonne idée d'entreposer cette solution dans un contenant en fer.
 Le fer métallique est oxydé en Fe^{2+} , le Cu^+ est réduit pour devenir du cuivre élémentaire.

2. Une solution de nitrate de plomb (II) est versée dans un contenant dans lequel un morceau de zinc métallique est placé.

Réponse : L'ion nitrate ne réagit que s'il est placé dans une solution acide, donc dans cet exemple, il est un ion spectateur. La réaction attendue serait la suivante :



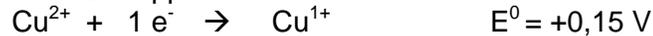
Comme le potentiel net de la pile est positif, il se produirait une réaction entre le zinc métallique et la solution de plomb.

Le zinc métallique est oxydé en Zn^{2+} , et l'ion Pb^{2+} est réduit pour devenir du plomb (métal).

3. Quels contenants métalliques pourraient être utilisés pour entreposer une solution d'acétate de cuivre (I) à 0,20 mol/L? Explique ta réponse.

Réponse : L'ion acétate n'apparaît pas dans le tableau des potentiels standard d'électrode, donc il sera un ion spectateur.

L'ion Cu^+ apparaît dans la réaction de réduction suivante :



Pour qu'il se produise une réaction, l'espèce doit apparaître dans le tableau des valeurs hors SI et placée au-dessus du Cu^+ et à la gauche pour que le potentiel net de la pile soit positif. Donc on doit chercher un métal en dessous du cuivre (Cu^+). Ainsi, on pourrait entreposer une solution d'acétate de cuivre (I) à 0,20 mol/L dans des contenants de : Pb^0 , Sn^0 , Ni^0 , Co^0 , Fe^0 , Cr^0 , etc.

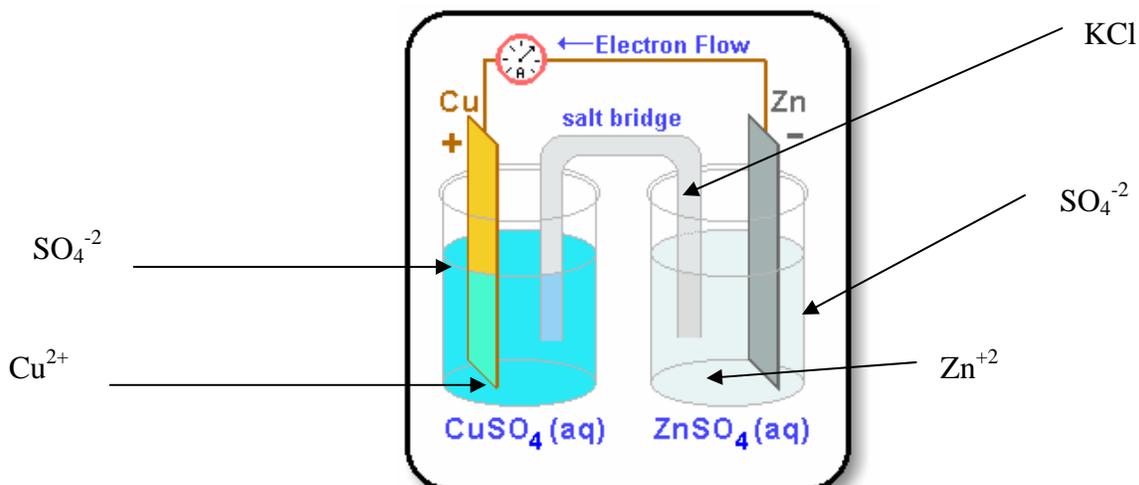
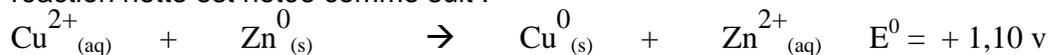
Activité complémentaire / d'approfondissement

Demander aux élèves d'intégrer le principe de Le Chatelier dans leurs discussions sur l'équilibre chimique dans les réactions acide-base, et la solubilité. Le principe de Le Chatelier s'applique également aux cellules électrochimiques.

Les élèves savent déjà que quand il y a un stress appliqué à un système en équilibre, la réaction se déplace afin de compenser ou d'atténuer ce stress. Grâce aux cours de chimie de 11^e et de 12^e années, les élèves savent qu'à mesure qu'une réaction se produit, la concentration des réactifs diminue et celle des produits augmente. Proposer aux élèves d'examiner comment modifier une cellule électrochimique pour prolonger le voltage, sachant que la fem initiale diminue avec le temps.

L'exemple suivant utilise une pile Daniell pour explorer les effets de l'ajout ou du retrait de substances d'un système.

Rappeler aux élèves qu'une pile Daniell est un cas spécial de pile voltaïque (galvanique) dont la réaction nette est notée comme suit :



Flux d'électrons pont salin

Faits

- Aussitôt le circuit branché, le voltage commence à diminuer, partant d'une fem de 1,10 V.
- La couleur bleue du côté de l'électrode cathodique (réduction) due à l'ion $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ devient moins intense à mesure que les ions sont réduits pour devenir des atomes de cuivre solide qui se déposent sur la cathode de cuivre.
- La concentration d'ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ augmentera autour de l'anode de zinc.

Résultat : la concentration des réactifs continuera de diminuer et la concentration de produits continuera d'augmenter.

Effets à prendre en considération d'après le principe de Le Chatelier :

- L'ajout d'ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ sous quelque forme que ce soit à l'aide d'un sel soluble de $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ favorisera la réaction directe (vers la droite) pour atteindre l'équilibre.
- Le retrait d'ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$: l'ajout d'un anion précipitant permet d'enlever efficacement les ions $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ solubles par la formation d'un précipité (solide), p. ex., avec l'ion sulfure (S^{2-}), qui forme le ZnS solide; ou avec l'ion hydroxyde (OH^-) pour former $\text{Zn}(\text{OH})_2$ solide.

BLOC E : Les piles électrolytiques

C12-6-09 Comparer les piles voltaïques et les piles électrolytiques;
RAG : D3

C12-6-10 Expliquer le fonctionnement d'une pile électrolytique à l'échelle macroscopique, moléculaire et symbolique, entre autres l'électrolyse d'un composé ionique fondu, l'électrolyse d'un composé ionique aqueux

RAG : D3, E4

C12-6-11 Décrire des utilisations pratiques des piles électrolytiques, *par exemple, l'électrolyse de l'eau, l'électrolyse de saumure, la galvanoplastie, la production et la purification des métaux;*

RAG : B1, B2

C12-0-C1 Utiliser des stratégies et des habiletés appropriées pour développer une compréhension de concepts en chimie, *par exemple les analogies, les cadres de concepts, les organigrammes, les manipulatifs, les représentations moléculaires, les jeux de rôle, les simulations, les cadres de tri et de prédiction, les cycles de mots;*

RAG : D3

S3C-0-C2 Montrer une compréhension des concepts en chimie, *par exemple employer un vocabulaire scientifique approprié, expliquer un concept à une autre personne, comparer, appliquer ses connaissances à une nouvelle situation ou à un nouveau contexte, créer une analogie, utiliser des manipulatifs;*

RAG: D3

C12-0-T3 illustrer comment des concepts de chimie sont appliqués dans des produits et des procédés, dans des études scientifiques et dans la vie quotidienne;

RAG : A5, B2

En tête

Démonstration

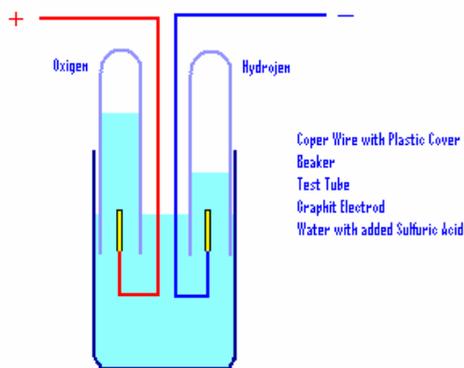
Une démonstration de l'électrolyse de l'eau est toujours un bon point de départ de la discussion sur les piles électrolytiques, même s'il s'agit généralement d'une réaction lente.

En quête

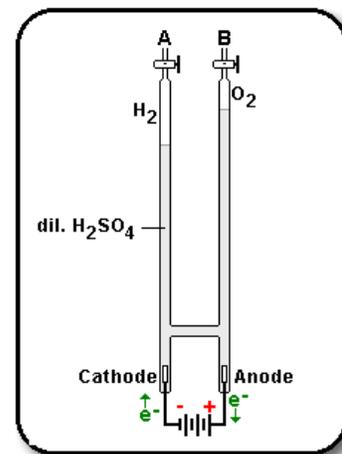
Le schéma simplifié ci-dessous montre comment on peut dissocier les éléments de l'eau à l'aide d'un simple appareil. Bon nombre d'enseignants connaissent bien l'équipement illustré à droite, qui se retrouve souvent dans les laboratoires de chimie, le voltamètre d'Hoffmann. Cet appareil est spécialement conçu pour la dissociation électrolytique de l'eau. Comme l'eau est un assez mauvais conducteur d'électricité, l'usage d'une solution à 0,1 mol/L d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique permet d'accélérer la réaction.

Un indicateur universel ajouté à la solution acide change de couleur quand la réaction commence, ce qui rend plus évidente, pour l'observateur, la différence dans les volumes de gaz produits.

La formule empirique de l'eau indique les volumes de gaz produits; ainsi, il y aura deux fois plus d'hydrogène gazeux produit que d'oxygène gazeux. Une éclisse allumée permettra de déterminer si le gaz testé est l'oxygène ou l'hydrogène. Si l'éclisse est plus brillante, c'est de l'oxygène, et s'il y a un son d'éclatement produit au contact, le gaz est de l'hydrogène.



Oxygène Hydrogène
Fil de cuivre à gaine plastique
Bécher Éprouvette
Électrode de graphite
Eau additionnée d'acide sulfurique



H₂SO₄ dilué

L'électrolyse est le processus par lequel l'énergie électrique est utilisée pour provoquer une réaction non spontanée.

Le tableau ci-dessous compare les piles électrolytiques aux piles électrochimiques.

L'étude suivante sur les piles électrolytiques vient compléter la discussion précédente sur les piles électrochimiques. Cependant, il faut faire une récapitulation et évaluer les connaissances antérieures avant d'ajouter une nouvelle strate de connaissances au sujet.

	Pile électrochimique	Pile électrolytique
Spontanéité de réaction	Spontanée	Non spontanée
Potentiel de cellule	Positif	Négatif
Électricité	Produite	Consommée
Charge de l'électrode*	Cathode + Anode -	Cathode – Anode +
Cathode Anode	Réduction Oxydation	Réduction Oxydation
Conversion de l'énergie	Convertit l'énergie chimique en énergie électrique	Convertit l'énergie électrique en énergie chimique

* La notion de charge des électrodes peut être difficile à saisir pour les élèves. Il faut plutôt mettre l'accent sur les processus chimiques qui se produisent à chaque électrode.

Demander aux élèves de décrire les processus en jeu dans ces piles sous l'angle des divers modes de représentation, tout comme pour les piles électrochimiques. La nature particulière de la matière a tout autant d'importance et de pertinence dans le cas des piles électrolytiques. Inviter les élèves à expliquer le fonctionnement complet d'une pile électrolytique fonctionnelle dans les trois modes de représentation.

Un diagramme étiqueté d'une pile électrolytique est fourni à la page suivante. Noter les similitudes avec une pile électrochimique. L'une des différences dans la configuration de l'appareil est que dans la pile électrolytique, les deux réactions se produisent dans le même contenant, et qu'une source d'électricité est nécessaire pour stimuler la réaction, qui normalement n'est pas spontanée.

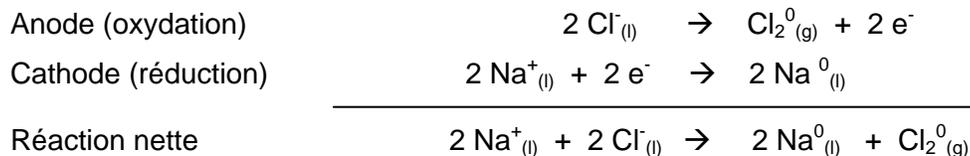
Le diagramme d'une pile électrolytique devrait inclure les points suivants : un contenant, une solution électrolytique (acide, base ou sel), les deux électrodes, une « pompe » à électrons externe (batterie/pile), l'électrode positive de la batterie branchée à l'anode, l'électrode négative branchée à la cathode. Toujours indiquer les réactions de demi-cellule et la réaction nette.

Il existe deux types différents de piles électrolytiques, la plus simple étant celle où l'électricité est appliquée à un composé ionique fondu. Les applications industrielles de cette pile particulière seront abordées plus loin. Le deuxième type de pile discuté ici est celui où l'on applique de l'électricité à une solution aqueuse. Cette pile est plus complexe du fait qu'il y a beaucoup plus d'espèces qui peuvent être oxydées et réduites.

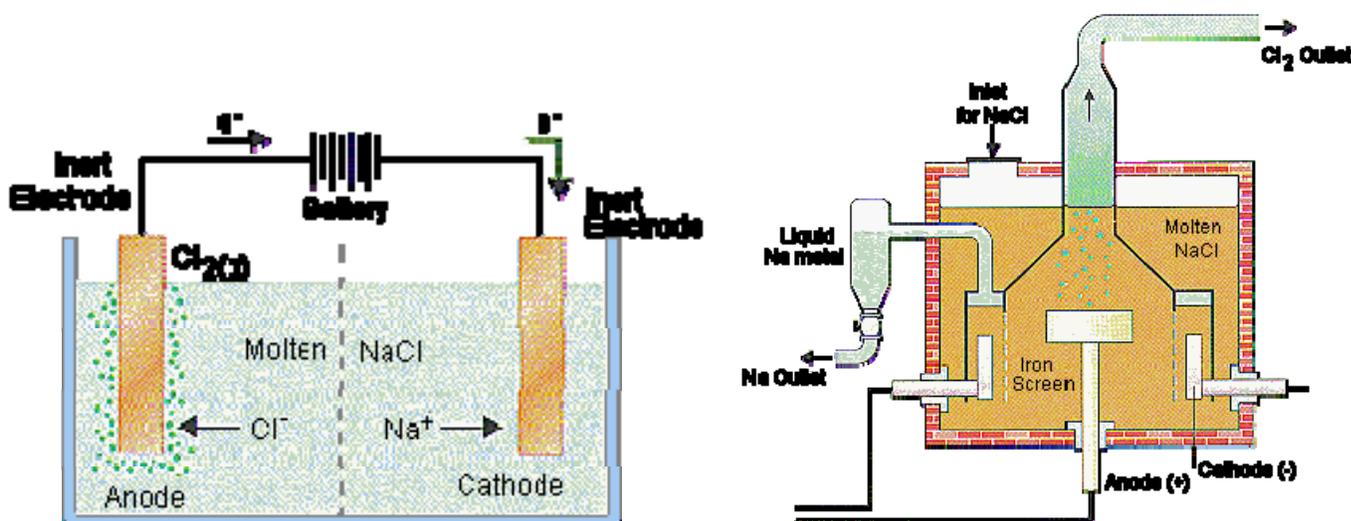
A Électrolyse de composés ioniques fondus

Ces solutions sont faites à partir de composés ioniques purs à l'état fondu. Évidemment, le contenant de la pile doit être fait d'une matière qui tolère les températures élevées nécessaires pour maintenir la substance à l'état fondu. Une pile industrielle est présentée à la page suivante.

La borne négative de la pile est branchée à la cathode. Comme dans une pile électrochimique, les cations se déplacent vers la cathode et les anions, vers l'anode, selon les réactions suivantes.



Cette réaction est utilisée pour produire des réserves de sodium et de chlore gazeux purs. Le diagramme de droite illustre une pile électrolytique industrielle.

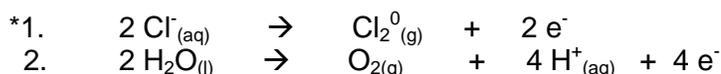


Électrode inerte	Pile
$\text{Cl}_2(g)$	NaCl fondu
Anode	Cathode

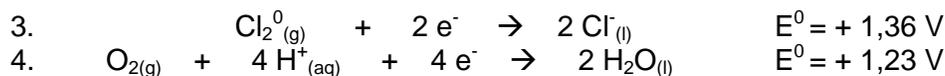
Entrée du NaCl	Sortie du Cl_2
Na métallique liquide	NaCl fondu
Sortie du Na	Filtre de fer

B. Électrolyse d'une solution aqueuse de saumure

L'explication présentée ici n'est pas pour les cœurs sensibles. L'enseignant devrait réviser attentivement ses connaissances de base sur le sujet avant de l'aborder avec les élèves. La présence d'eau ajoute de nouvelles espèces qui peuvent être oxydées ou réduites. L'examen du tableau des potentiels standard de réduction montre que les réactions d'oxydation suivantes pourraient se produire à l'anode.

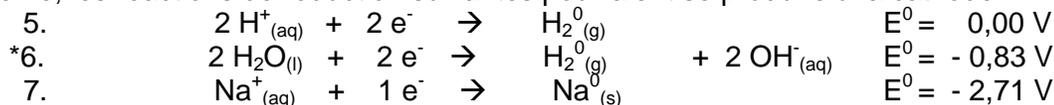


D'après le tableau, on peut voir que les deux réactions ont été inversées; la notation doit donc être la suivante :



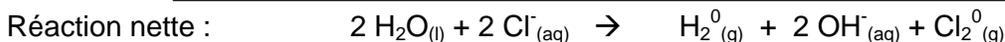
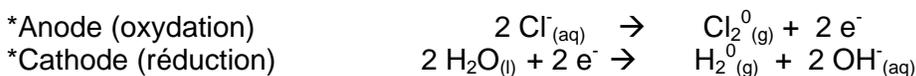
Les valeurs de la force électromotrice (fem) des demi-cellules sont rapprochées, mais elles indiquent encore que pour la réaction inverse, d'oxydation, l'eau ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$) devrait être la première à être oxydée. Toutefois, des expériences ont démontré qu'il faut un potentiel beaucoup plus élevé pour oxyder l'eau, et en fait, $\text{Cl}_2^0_{(g)}$ est produit et NON PAS de l'oxygène ($\text{O}_{2(g)}$). Le voltage requis pour la réaction d'oxydation en excès de la valeur attendue est appelée surtension (ou survoltage). Les causes de « surtension » sont très complexes et dépassent la portée des renseignements généraux pertinents, même ceux destinés à l'enseignant. En termes simples, de façon générale, une tension plus élevée est provoquée par la difficulté des diverses espèces de transférer des électrons aux atomes à l'interface électrode/solution. À cause de cette anomalie, les valeurs de E^0 doivent être utilisées avec prudence pour la prédiction de l'ordre réel d'oxydation ou de réduction des espèces en solution aqueuse.

De même, les réactions de réduction suivantes pourraient se produire à la cathode :



Conformément à notre tableau de rédox, l'espèce qui sera réduite le plus facilement est l'espèce 5, mais dans une solution aqueuse de sel, à un pH de 7, les concentration de $\text{H}^+_{(aq)}$ seraient trop faibles pour en tenir compte à 1×10^{-7} mol/L. En conséquence, la réaction privilégiée à la cathode serait la réaction n° 6.

Les réactions d'électrolyse d'une solution de saumure seraient les suivantes :



Dans bon nombre de réactions utiles, il faut appliquer de l'électricité pour produire des changements chimiques. Si le temps le permet, encourager les élèves à faire une recherche sur les applications des piles électrolytiques. Si l'on en croit les médias, les piles à combustible (des cellules électrochimiques) seraient la source d'énergie de l'avenir. Plusieurs textes fournissent des discussions thématiques sur ces types de piles.

- 1) L'électrolyse de la saumure (solution saturée de chlorure de sodium/NaCl) pour la purification de l'eau et l'extraction d'hydroxyde de sodium, d'hydrogène et de chlore (aussi connue sous le nom de « procédé chloro-alkalin »).
- 2) L'électrolyse du sodium fondu dans une cellule Downs pour obtenir du sodium élémentaire et du chlore gazeux.
- 3) L'électrolyse de l'oxyde d'aluminium, produit du raffinage du minerai de bauxite, pour obtenir de l'aluminium métallique.
- 4) L'extraction est le procédé qui permet d'obtenir un métal à partir d'un minerai. Les métaux réactifs, comme le lithium, le béryllium, le magnésium, le calcium et le radium, sont extraits par un procédé industriel d'électrolyse de leurs chlorures fondus.
- 5) L'extraction est suivie d'un raffinage ou d'une purification, qui permet d'enlever les impuretés par voie électrolytique pour produire un métal pur comme le cuivre ou le nickel. Le degré de pureté résultant atteint 99,99 %.
- 6) La galvanoplastie permet de recouvrir un objet d'une mince couche d'un métal pour le protéger ou le décorer, comme le cuivre ou l'argent.
- 7) La galvanisation est un procédé où le fer est recouvert d'une couche de zinc protectrice.
- 8) La protection cathodique est une méthode permettant d'éviter la rouille (l'oxydation), dans lequel un métal réactif (l'anode sacrificielle) est reliée à un objet. Ce procédé est utilisé pour protéger les coques de navire, les pipelines pétroliers et gaziers, les moteurs de navires, la tuyauterie souterraine en fer et les réservoirs de stockage d'essence.

Activité / Démonstration

Inviter les élèves à construire une pile électrolytique à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre (II), d'une lame de cuivre métallique, d'une pièce de cinq sous ou de vingt-cinq sous, et d'une pile de 6 V. Le cuivre de la solution se déposera sur la pièce de cinq sous (nickel). En inversant le courant, le cuivre plaqué se détache du nickel.

Animation / Simulation

Department of Chemistry, University of Iowa St (site anglais)

Electrolysis Electrochemical Cell Experiment (simulation)

Cette simulation permet aux élèves de créer une pile électrolytique à partir de différents métaux et de diverses solutions ioniques. Le voltage (tension) et le courant électrique peuvent être ajustés, tout comme la masse de l'électrode.

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/electroChem/electrolysis10.html>

En fin

Inviter les élèves à dresser un cadre de comparaison pour les piles électrolytiques et les piles électrochimiques.

Stratégies d'évaluation suggérées

Résolution de problèmes

Les élèves devraient pouvoir calculer le potentiel de piles électrolytiques.

Demander aux élèves de tracer le diagramme d'une pile électrolytique et d'indiquer les électrodes positive et négative, l'anode et la cathode, les demi-réactions en jeu, la direction du déplacement des électrons, la direction du flux d'ions, les solutions utilisées, la réaction en cellule, l'électrode qui sera érodée et celle qui sera plaquée.

Les amener à expliquer le fonctionnement complet d'une pile électrolytique fonctionnelle dans les trois modes de représentation : visuel, particulaire (moléculaire) et symbolique.

Projet de recherche

Proposer aux élèves de faire une recherche sur les procédés d'électrolyse en analysant des articles publiés ou en créant une affiche. Leur suggérer de mettre l'accent sur des applications locales, s'il y a lieu.

BLOC E : Résolution de problèmes

C12-6-12 À l'aide de la loi de Faraday, résoudre des problèmes impliquant des piles électrolytiques;

RAG : D3

Remarques pour l'enseignant

Michael Faraday (1791-1867) a mené des expériences intensives afin de déterminer la relation stœchiométrique entre la charge électrique et l'énergie chimique. Il a établi que la quantité de substance produite ou consommée dans une réaction d'électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité qui circule dans le circuit. Un ampère est défini comme étant 1 coulomb circulant dans un conducteur en 1 seconde.

Tel que mentionné dans un résultat d'apprentissage précédent, les élèves ont discuté d'électricité en détail au cours de sciences de 10^e année. Ils ont appris notamment que la quantité d'électricité est égale au produit de l'intensité du courant par le temps. Comme toujours, l'enseignant devrait récapituler les connaissances antérieures avant de fournir de nouvelles informations.

Intensité de courant électrique = coulombs/seconde, ou formulée comme suit :

$$Q = I\Delta t$$

où Q = charge (coulombs)

I = intensité de courant (ampères)

Δt = temps (secondes)

Faraday a défini sa constante comme étant la quantité d'électricité transportée par une mole d'électrons.

$$\begin{aligned} 1 \text{ faraday} &= \text{nombre d'Avogadro} \times \text{charge électrique d'un électron} \\ &= 6,02 \times 10^{23} \cdot \text{mole}^{-1} \times 1,602192 \times 10^{-19} \text{ coulombs} \cdot \text{électron}^{-1} \\ &= 96\,484 \text{ coulombs} \cdot \text{mole d'électrons}^{-1} \text{ (habituellement arrondi en chimie)} \\ &= \underline{96\,500 \text{ coulombs}} \\ &\quad \text{mole d'électrons} \end{aligned}$$

La combinaison de ces deux relations fournit au chimiste une méthode simplifiée pour calculer combien d'électricité est nécessaire pour produire une mole d'un produit à une électrode donnée. C'est habituellement la cathode qui nous intéresse le plus, car c'est là que se dépose le solide.

$$\text{Moles d'électrons} = \frac{\text{amp} \times \text{sec}}{96\,500}$$

En utilisant les unités correctes pour 96 500, p. ex., $96\,500 \frac{\text{amp} \cdot \text{sec}}{\text{mole d'électrons}}$

$$\text{OU } 96\,500 \frac{\text{coulombs}}{\text{mole d'électrons}}$$

on peut utiliser l'analyse des unités pour confirmer les calculs et l'unité.

Faire remarquer aux élèves le caractère proportionnel de la charge ionique par rapport au nombre de grammes libérés (déposés) à partir d'une solution (sel fondu ou aqueux) durant le passage d'une (1) mole d'électrons.

Le tableau ci-dessous illustre la relation entre le nombre de moles d'électrons et les réactions des demi-cellules.

À noter qu'avec Mg^{2+} , il faut deux fois plus de moles d'électrons (d'électricité) pour libérer une mole de Mg qu'une mole de Na. Comme il y a une mole d'électrons dans un faraday, seule la moitié de la mole, ou 12,2 g, de Mg métallique sera déposée. Il faut 1 faraday (96 500 coulombs) pour libérer 1 mole d'ions Na^+ , 2 faradays d'électricité pour libérer 1 mole d'ions Mg^{2+} et 3 faradays pour libérer 1 mole d'ions Al^{3+} .

Sel fondu ou en solution	Ion	Nombre d'oxydation	Grammes d'élément produits (poids en équivalents grammes)
NaCl	Na^+	+1	23 g de Na/faraday
HCl	Cl^-	-1	35,5 g de Cl/faraday
MgCl_2	Mg^{2+}	+2	12,2 g de Mg/faraday (24,3/2)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Al^{3+}	+3	9 g d'Al/faraday (27/3)

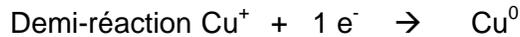
Exemple 1

Combien de coulombs de courant électrique seraient produits s'il y avait un courant de 12,0 amp circulant pendant 15,0 minutes?

$$\begin{aligned} Q &= I \Delta t \\ &= \text{amp} \times \text{secondes} \\ &= 12,0 \text{ amp} \times 15,0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ sec}}{\text{min}} \\ &= 10\,800 \text{ coulombs} \end{aligned}$$

Exemple 2

Si un courant de 7,85 amp circule à travers une solution de chlorure de cuivre (I) fondu pendant 45,0 minutes, combien de moles d'électrons auront circulé dans la cellule?



$$\text{Moles d'électrons} = \frac{\text{amp} \times \text{sec}}{96\,500}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles d'électrons} &= \frac{7,85 \text{ amp} \times 45 \text{ min} \times 60 \text{ sec}}{96\,500 \text{ amp} \cdot \text{sec} \cdot \text{mole d'électrons}^{-1} \cdot \text{min}} \\ &= 0,220 \text{ mole d'électrons} \end{aligned}$$

Exemple 3

Calculer le nombre de grammes de zinc déposés si 5,00 moles d'électrons circulent à travers une solution de sulfate de zinc.

Solution

1. Écrire la demi-réaction de réduction.



2. Utiliser le rapport des moles de la réaction

2 moles d'électrons	→	1 mole de zinc métallique
5 moles		→ x moles

$$x = 2,50 \text{ mol} \times 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{ou } 163,45 \text{ g ou } 164 \text{ g (avec 3 chiffres significatifs)}$$

Exemple 4

Si 9,00 amp circulent pendant 10,0 min dans une solution de fluorure d'argent fondu, quelle sera la masse d'argent métallique déposé à la cathode?



Donc, selon la stœchiométrie de la réaction, 1 mole d'électrons produit 1 mole d'Ag métallique

$$\text{Mole d'électrons} = \frac{\text{amp} \times \text{sec}}{96\,500}$$

$$= \frac{9,00 \text{ amp} \times 10,0 \text{ min} \times 60 \text{ sec}}{96\,500 \text{ amp} \cdot \text{sec} \cdot \text{mole d'électrons}^{-1} \cdot \text{min}}$$

$$= 0,0560 \text{ mole d'électrons} \rightarrow 0,0560 \text{ mole d'Ag} \times \frac{107,9 \text{ g}}{\text{mol}}$$

$$= 6,04 \text{ g d'Ag (avec 3 chiffres significatifs)}$$

Activité de laboratoire

Proposer aux élèves de réaliser une expérience de laboratoire dans lequel une solution d'iodure de potassium est électrolysée à l'aide d'électrodes de carbone.

NOTA : Ne pas oublier de demander aux élèves de présenter les projets relatifs aux réactions rédox qu'ils ont commencé à préparer dans le regroupement 1, Les réactions en solution aqueuse.

En fin

- Inviter les élèves à rédiger un compte rendu des divers usages industriels des piles (cellules) électrolytiques.
- Leur demander de discuter des effets environnementaux de l'utilisation d'une pile électrochimique servant à la production d'éléments purs.

Stratégies d'évaluation suggérées

Résolution de problèmes

- Les élèves devraient pouvoir calculer toute variable à partir des valeurs fournies pour les autres variables.
 - P. ex., trouver la masse à partir des données fournies pour la réaction à la cathode, l'intensité du courant électrique et le temps;
 - p. ex., trouver le temps requis pour déposer une masse donnée de métal à la cathode, compte tenu de l'intensité du courant et du cation en jeu;
 - p. ex., trouver l'intensité du courant électrique requis pour déposer une masse donnée de métal à la cathode pour un laps de temps donné;
 - p. ex., trouver le volume de gaz produit à l'anode, compte tenu de l'intensité du courant, de la période de réaction, de la quantité de gaz produit à une température et à une pression données du gaz libéré.

Annexe 1 – Expérience : Introduction à l'oxydoréduction

Dans la partie I de cette expérience, on peut observer certaines réactions d'oxydoréduction possibles mettant en jeu plusieurs métaux et ions métalliques. Les résultats peuvent servir à estimer la facilité de réduction des ions métalliques les uns par rapport aux autres.

La partie II permet de faire une comparaison similaire de la facilité de réduction relative de trois éléments halogènes : Cl_2 , Br_2 et I_2 . Plus précisément, on détermine lequel de ces halogènes est capable d'enlever des électrons des ions halogénures en solution, $\text{Cl}^-_{(aq)}$, $\text{Br}^-_{(aq)}$ ou $\text{I}^-_{(aq)}$. À partir de cette information, on peut faire la liste des demi-réactions entre halogènes élémentaires et ions halogénure par ordre décroissant de facilité de réduction.

MARCHE À SUIVRE

PARTIE I

a. Préparer de petites lames de métal en zinc, en cuivre et en plomb, et des solutions 0,1 mol/L de : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

b. Inscrire ses observations des réactions se produisant avec chaque métal dans chaque solution. Pour chaque combinaison, utiliser 3 ml de solution dans une éprouvette de 13 x 100 mm, et une petite lame de métal qui vient d'être nettoyée.

PARTIE II OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

a. Dans des éprouvettes distinctes, déposer environ 3 ml de trois halogènes en solution; dans la première, du chlore dans l'eau, $\text{Cl}_{2(aq)}$; dans la deuxième, du brome dans l'eau, $\text{Br}_{2(aq)}$; dans la troisième, de l'iode dans l'eau contenant de l'éthanol (I_2 est très peu soluble dans l'eau).

b. Ajouter 15 gouttes d'hexane à chaque éprouvette. Poser un bouchon sur chacune, puis les secouer vigoureusement pendant quelques secondes. Noter la couleur de la phase hexane qui contient l'halogène dissous. (S'assurer de savoir laquelle est la couche d'hexane.)

c. Ajouter environ 3 ml de solution à 0,1 mol/L de NaCl dans une éprouvette propre, environ 3 ml d'une solution à 0,1 mol/L de KBr dans une deuxième, et 3 ml d'une solution de KI à 0,1 mol/L dans une troisième éprouvette. Ajouter 15 gouttes d'hexane à chaque éprouvette. Placer un bouchon, puis secouer chaque tube pendant quelques secondes. Noter la couleur de la couche d'hexane.

PARTIE II TEST POUR LES RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION SPONTANÉES

d. Placer environ 3 mL d'une solution à 0,1 mol/L de KBr dans une éprouvette, et environ 3 mL d'une solution de KI à 0,1 mol/L dans une autre. À chaque éprouvette, ajouter 15 gouttes d'hexane. Ajouter 1 ml d'une solution aqueuse fraîche de chlore. Placer des bouchons et secouer les deux éprouvettes pendant quelques secondes. Noter la couleur de la phase hexane et comparer avec les tests préliminaires dans la partie II, étapes a et b.

e. Répéter le test décrit à l'étape d, sauf que les solutions à utiliser sont des solutions à 0,1 mol/L de NaCl et de KI. Utiliser 5 gouttes d'eau de brome à la place de l'eau de chlore. Après avoir ajouté l'eau de brome, placer des bouchons sur les éprouvettes et les secouer tel qu'indiqué ci-dessus. Consigner les résultats.

f. Répéter le test décrit à l'étape d, sauf qu'il faut utiliser une solution à 0,1 mol/L de NaCl et une

solution à 0,1 mol/L de KBr, et ajouter 5 gouttes d'eau d'iode au lieu d'eau chlorée. Ajouter l'eau iodée, placer des bouchons et secouer tel qu'indiqué ci-dessous. Consigner les résultats.

Exemples de questions et de phénomènes réguliers

1. Lequel des ions métalliques testés a été réduit par deux métaux? Lequel n'a été réduit que par un seul des métaux? Lequel n'a été réduit par aucun des métaux?
2. Place les demi-réactions ions métalliques-métal, $M^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow M_{(s)}$, dans une colonne par ordre décroissant de facilité de réduction.
3. Écris les réactions totales équilibrées pour les cas où des réactions d'oxydo-réduction entre métaux et ions métalliques sont observées.
4. Lequel des halogènes testés a été réduit par deux des ions halogénures? Quel halogène a été réduit par un seul ion halogénure? Quel halogène n'a été réduit par aucun des ions halogénures utilisés?
5. Place les demi-réactions halogène élémentaire-ion halogénure dans une colonne par ordre décroissant de facilité de réduction.
6. Écris les réactions totales équilibrées pour les cas où des réactions d'oxydo-réduction sont observées entre des ions halogénures et des halogènes.
7. Utilise l'information additionnelle fournie ci-dessous pour construire une série des sept demi-réactions discutées dans cette expérience. Ajoute à la liste la demi-réaction suivante : $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$ à l'endroit approprié.
Place les éléments par ordre décroissant de facilité de réduction.
 - a) $Ag^+_{(aq)}$ est moins facilement réduit que $Br_{2(aq)}$ et plus facilement réduit que $I_{2(aq)}$.
 - b) $I_{2(aq)}$ est moins facilement réduit que $Ag_{(aq)}$, et plus facilement réduit que $Cu_{2(aq)}$.
8. Utilise la liste construite dans la question 7 pour répondre aux questions suivantes :
 - a) Serait-il possible d'entreposer une solution de sulfate de cuivre dans un contenant fait de zinc métallique? Explique ta réponse.
 - b) Serait-il possible d'entreposer une solution de sulfate de cuivre dans un contenant fait d'argent métallique? Explique ta réponse.
 - c) Faut-il s'attendre à ce qu'un bijou fait d'un alliage d'argent et de cuivre ternisse (s'oxyde) dans un laboratoire où il y a des vapeurs de brome présentes? Explique ton raisonnement.

Annexe 2 : Introduction à l'oxydoréduction – Renseignements pour l'enseignant

BUT

Établir expérimentalement la tendance relative de trois métaux et de trois halogènes à gagner (capter) des électrons.

MATÉRIEL (par élève ou duo d'élèves)

12 éprouvettes 13 x 100 mm

2 bouchons de caoutchouc rigide, taille 00 (ou bouchon de liège n° 3)

6 lames ou bandes de métal : 2 de cuivre, 2 de plomb, 2 de zinc

Solutions et réactifs :

9 ml de solution 0,1 M de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [24,2 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ /litre]

9 ml de solution 0,1 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [33,1 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ /litre]

9 ml de solution 0,1 M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ [29,8 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ /litre]

6 ml de solution 0,1 M de NaBr (10,3 g de NaBr/litre)

6 ml de solution 0,1 M de NaI (15 g de NaI/litre)

6 ml de solution 0,1 M de NaCl (5,8 g de NaCl/litre)

5 ml d'eau de chlore (saturée; voir le conseil pour le laboratoire 2)

4 ml d'eau de brome (1 ml de Br_2 /200 ml de H_2O ; voir le conseil pour le laboratoire 3)

4 ml d'eau d'iode avec éthanol (voir le conseil pour le laboratoire 4)

9 ml d'hexane (C_6H_{14}) (voir le conseil pour le laboratoire 5)

CONSEILS POUR LE LABORATOIRE

La préparation de chaque solution DOIT être réalisée sous une hotte d'aspiration fonctionnant correctement.

1. Deux lames de chaque métal sont suffisantes si l'élève ne fait pas réagir le métal avec le nitrate du même métal, sinon, il faudra trois lames de chaque métal.
2. Pour obtenir une eau chlorée saturée, faire passer lentement du chlore gazeux d'une bouteille de démonstration de gaz comprimé dans la quantité d'eau requise, ou monter un générateur de chlore gazeux en procédant comme suit : Utiliser un entonnoir à col allongé et placer un tube d'alimentation dans un bouchon percé de deux trous sur un flacon de 250 mL. Ajouter environ 40 mL de HCl concentré à environ 10 g de MnO_2 dans le flacon et chauffer doucement. Procéder sous la hotte d'aspiration. Cette méthode permet de produire suffisamment de chlore gazeux pour préparer un litre d'eau chlorée.
3. Préparer l'eau de brome en dissolvant environ 1 mL de brome dans 200 mL d'eau. Le brome peut être préparé en chauffant 10 g de KBr avec 2 g de MnO_2 et 15 ml d'une solution à 9 M de H_2SO_4 dans une cornue et laisser le brome passer dans un tuyau contenant de l'eau. Pour cette expérience, la solution doit être faiblement colorée, indiquant qu'elle est suffisamment concentrée, c.-à-d. qu'il y a une très faible quantité de brome produit. L'utilisation d'une cornue permet d'éviter de placer un bouchon de caoutchouc ou de liège car le brome réagit avec des matières organiques.

AVERTISSEMENT : Éviter le contact du brome liquide avec la peau. Il peut causer des brûlures extrêmement douloureuses, qui sont longues à guérir.

4. Dissoudre environ 0,25 g de $\text{I}_{2(s)}$ dans 50 mL d'éthanol, et ajouter 350 mL d'eau.

DISCUSSION PRÉPARATOIRE

Il ne sera pas nécessaire de faire une longue discussion préparatoire si les élèves ont lu l'expérience attentivement. Demander aux élèves de préparer les solutions en suivant les étapes de la partie I, puis de les vérifier toutes les 5 ou 10 minutes tout en poursuivant avec la partie II.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES

PARTIE I

	Solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
Cuivre	Aucune réaction	Aucune réaction	Aucune réaction
Plomb	Formation d'une couche foncée	Aucune réaction	Aucune réaction
Zinc	Formation d'une couche foncée	Formation de cristaux sur la bande de zinc	Aucune réaction

PARTIE II

Observations préliminaires avec l'hexane

$\text{Cl}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{aucune couleur}$

$\text{Br}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur rouge brunâtre de la couche d'hexane } (\text{C}_6\text{H}_{14})$

$\text{I}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur rose de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de NaCl + $\text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{aucune couleur}$

0,1 M de KBr + $\text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{aucune couleur}$

0,1 M de KI + $\text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{aucune couleur}$

PARTIE II

Test des réactions spontanées d'oxydo-réduction

0,1 M de KBr + $\text{Cl}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur brun orangé de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de KI + $\text{Cl}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur rose pourpre de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de NaCl + $\text{Br}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur brun orangé de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de KI + $\text{Br}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur violacée de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de NaCl + $\text{I}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur rose de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

0,1 M de KBr + $\text{I}_{2(aq)} + \text{C}_6\text{H}_{14} \hat{=} \text{couleur rose de la couche de } \text{C}_6\text{H}_{14}$

EXEMPLES DE QUESTIONS ET DE PHÉNOMÈNES RÉGULIERS

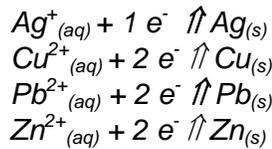
1. Lequel des ions métalliques testés a été réduit par deux métaux? Lequel a été réduit par un seul métal? Lequel n'a été réduit par aucun des métaux?

$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ a été réduit par les deux autres métaux, le plomb et le zinc.

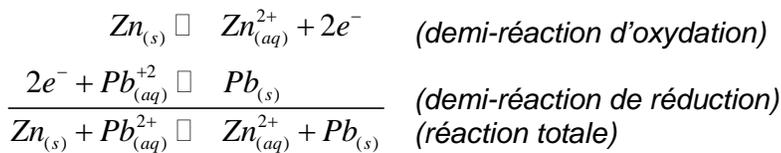
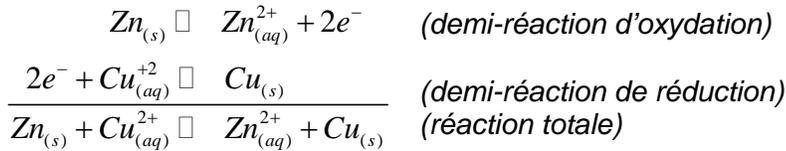
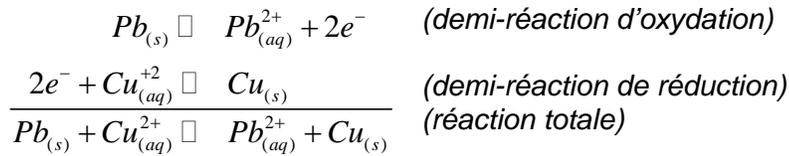
$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$ a été réduit par le zinc seulement.

$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ n'a été réduit ni par le cuivre, ni par le plomb.

2. Place les demi-réactions d'ions métalliques-métaux, $M^{2+}_{(aq)} + 2 e^- \hat{=} M_{(s)}$, dans une colonne par ordre décroissant de facilité de réduction. Ajoute la demi-réaction $\text{Ag}_{(aq)} + e^- \hat{=} \text{Ag}_{(s)}$ à ta liste à l'endroit approprié.



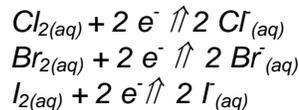
3. Écris les réactions totales équilibrées pour les cas où des réactions d'oxydo-réduction entre métaux et ions métalliques sont observées.



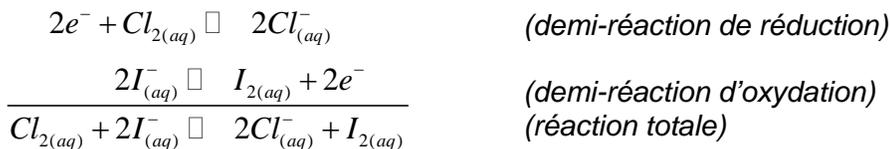
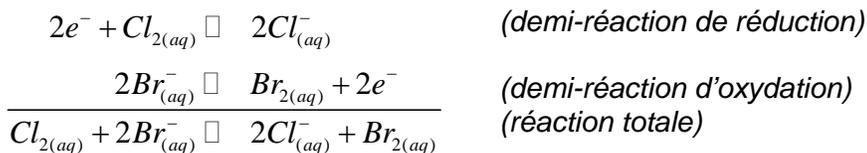
4. Lequel des halogènes testés à été réduit par deux des ions halogénures? Quel halogène a été réduit par un seul ion halogénure? Quel halogène n'a été réduit par aucun des ions halogénures utilisés?

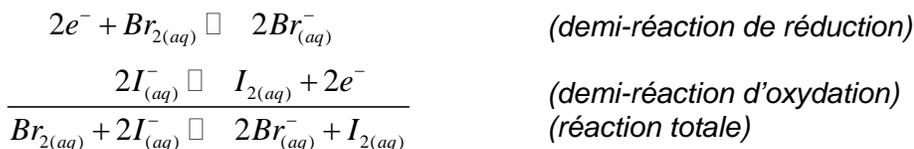
*Le chlore a été réduit par les deux halogènes, $\text{Br}^-_{(aq)}$ et $\text{I}^-_{(aq)}$.
Le brome a été réduit par $\text{I}^-_{(aq)}$ seulement.
L'iode n'a été réduit ni par $\text{Br}^-_{(aq)}$, ni par $\text{Cl}^-_{(aq)}$.*

5. Place les demi-réactions halogène élémentaire-ion halogénure dans une colonne par ordre décroissant de facilité de réduction.



6. Écris les réactions totales équilibrées pour les cas où des réactions d'oxydo-réduction sont observées entre des ions halogénures et des halogènes.

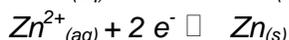
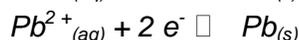
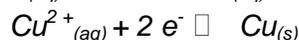
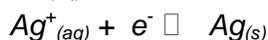




7. Utilise l'information additionnelle fournie ci-dessous pour construire une série des sept demi-réactions discutées dans cette expérience. Ajoute à la liste la demi-réaction suivante : $Ag^+_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$ à l'endroit approprié.

Place les éléments par ordre décroissant de facilité de réduction.

- $Ag^+_{(aq)}$ est moins facilement réduit que $Br_{2(aq)}$ et plus facilement réduit que $I_{2(aq)}$.
- $I_{2(aq)}$ est moins facilement réduit que $Ag_{(aq)}$, et plus facilement réduit que $Cu_{2(aq)}$.



8. Utilise la liste construite pour la question 7 afin de répondre aux questions suivantes :
- Serait-il possible d'entreposer une solution de sulfate de cuivre dans un contenant fait de zinc métallique? Explique ta réponse.
 - Serait-il possible d'entreposer une solution de sulfate de cuivre dans un contenant fait d'argent métallique? Explique ta réponse.
 - Faut-il s'attendre à ce qu'un bijou fait d'un alliage d'argent et de cuivre ternisse (s'oxyde) dans un laboratoire où il y a des vapeurs de brome présentes? Explique ton raisonnement.

a) Une solution de sulfate de cuivre contiendrait des ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ et réagirait avec un contenant fait de zinc ($Zn_{(s)}$) puisque $Cu^{2+}_{(aq)}$ est réduit par le zinc, comme le montre la liste de la question 7.

b) La solution de $CuSO_4$ ne réagirait pas avec un contenant fait d'argent ($Ag^+_{(aq)}$), puisque c'est Ag^+ qui est réduit par $Cu_{(s)}$. $Ag_{(s)}$ n'est pas un agent réducteur suffisamment fort pour réduire $Cu^{2+}_{(aq)}$.

c) On devrait s'attendre à ce qu'un bijou fait d'argent et de cuivre ternisse, puisque $Ag_{(s)}$ et $Cu_{(s)}$ réduisent $Br_{2(aq)}$. On s'attend que $Br_{2(g)}$ ait le même effet. Bien entendu, une expérience de laboratoire formant une quantité importante de vapeurs de brome serait dangereuse pour la santé des occupants.

DISCUSSION-BILAN

Il sera probablement nécessaire d'interpréter les résultats de la partie II. Les éléments ci-dessous peuvent aider à orienter la discussion post-laboratoire.

Le chlore ne provoque pas de coloration de l'hexane (C_6H_{14}). L'iode dans C_6H_{14} produit une coloration pourpre foncée s'il est très concentré, même si on a tenté d'obtenir une solution assez diluée pour obtenir une coloration rose-lavande. Le brome fait apparaître une coloration rouge dans C_6H_{14} quand il est concentré, et une couleur paille quand il est dilué. La présence de différentes concentrations de brome dans C_6H_{14} peut passer inaperçue, à moins que l'enseignant ne souligne les différences de coloration correspondantes.

Comme Cl_2 est réduit par l'iode (I^-) et par le brome (Br^-), la coloration de la couche de C_6H_{14} traduit la présence de I_2 et de Br_2 dans la partie II(d). Quand de l'eau bromée est ajoutée, il n'y a aucune réaction avec Cl^- , mais les élèves ne pourront peut-être pas déterminer s'il y a eu réaction ou non, puisque la couleur de Br_2 dans C_6H_{14} masquerait la présence de Cl_2 , même si cette substance était produite. Avec les concentrations recommandées, tout le Br_2 devrait être consommé pour remplacer I^- et la couleur résultante dans C_6H_{14} ne serait due qu'à I_2 .

Avec la solution iodée, il ne se produit aucune réaction, et seule la couleur de I_2 dans C_6H_{14} pourra être observée. Une comparaison de la couleur suivant l'ajout de 5 gouttes de solution d'iode à 5 ml d'une solution de NaI avec 1 ml de C_6H_{14} convaincra les élèves qu'aucune solution de I_2 n'a réagi avec Cl^- ou Br^- .

Potentiels standard de réduction

	Demi-réaction	E (volts)	
	$F_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2F_{(aq)}^-$	+2,87	
	$H_2O_{2(aq)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	+1,77	Agent réducteur le plus faible
Espèce ayant le plus d'affinité pour les électrons	$MnO_{4(aq)}^- + 8H_{(aq)}^+ + 5e^- \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 4H_2O_{(l)}$	+1,52	
	$Au_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$	+1,50	
Espèce la plus facilement réduite	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl_{(aq)}^-$	+1,36	
	$Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + 14H_{(aq)}^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr_{(aq)}^{3+} + 7H_2O_{(l)}$	+1,33	
Agent oxydant le plus fort	$MnO_{2(s)} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 2H_2O_{(l)}$	+1,28	
	$1/2O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{(l)}$	+1,23	
	$Br_{2(l)} + 2e^- \rightarrow 2Br_{(aq)}^-$	+1,06	
	$AuCl_{4(aq)}^- + 3e^- \rightarrow Au_{(s)} + 4Cl_{(aq)}^-$	+1,00	
	$NO_3^-(aq) + 4H_{(aq)}^+ + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+0,96	
	$Ag_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	+0,80	
	$1/2Hg_{2(aq)}^{2+} + e^- \rightarrow Hg_{(l)}$	+0,79	
	$Hg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg_{(l)}$	+0,78	
	$NO_3^-(aq) + 2H_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow NO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$	+0,78	
	$Fe_{(aq)}^{3+} + e^- \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+}$	+0,77	
	$O_{2(g)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_{2(aq)}$	+0,68	
	$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I_{(aq)}^-$	+0,53	
	$Cu_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,52	
	$Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	+0,34	
	$SO_{4(aq)}^{2-} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow SO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+0,17	
	$Cu_{(aq)}^{2+} + e^- \rightarrow Cu_{(aq)}^+$	+0,15	
	$Sn_{(aq)}^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn_{(aq)}^{2+}$	+0,15	
	$S_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2S_{(g)}$	+0,14	
	$2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$	0,00	
	$Pb_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	-0,13	
	$Sn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn_{(s)}$	-0,14	
	$Ni_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni_{(s)}$	-0,25	
	$Co_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Co_{(s)}$	-0,28	
	$Se_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2Se_{(g)}$	-0,40	
	$Cr_{(aq)}^{3+} + e^- \rightarrow Cr_{(aq)}^{2+}$	-0,41	
	$Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe_{(s)}$	-0,44	
	$Ag_2S_{(s)} + 2e^- \rightarrow 2Ag_{(s)} + S_{(aq)}^{2-}$	-0,69	
	$Te_{(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_2Te_{(g)}$	-0,72	
	$Cr_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr_{(s)}$	-0,74	
	$Zn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn_{(s)}$	-0,76	
	$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2OH_{(aq)}^- + H_{2(g)}$	-0,83	
	$Mn_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$	-1,18	
	$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1,66	
	$Mg_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg_{(s)}$	-2,37	
Espèce ayant le moins d'affinité pour les électrons	$Na_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Na_{(s)}$	-2,71	
	$Ca_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca_{(s)}$	-2,87	
Espèce la moins facilement réduite	$Sr_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr_{(s)}$	-2,89	
	$Ba_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba_{(s)}$	-2,90	Espèce la plus facilement oxydée
	$Cs_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Cs_{(s)}$	-2,92	
Agent oxydant le plus faible	$K_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow K_{(s)}$	-2,92	
	$Rb_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Rb_{(s)}$	-2,92	
	$Li_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow Li_{(s)}$	-3,00	Agent réducteur le plus fort

ANNEXE 4 : Luigi Galvani et Alessandro Volta

Luigi Galvani (1737-1798) a découvert qu'un muscle peut se contracter sous l'effet d'une stimulation électrique. Galvani pensait que l'électricité était une « entité » naturelle qui se produisait uniquement chez les animaux. On savait déjà qu'une charge électrique appliquée à la moelle épinière d'une grenouille pouvait provoquer des spasmes musculaires dans tout le corps. Des charges électriques pouvaient faire sauter une patte de grenouille même après que le membre ait été amputé. Pendant qu'il sectionnait la patte de la grenouille, le scalpel d'acier de Galvani a touché un crochet de laiton qui retenait la patte en place, produisant des secousses musculaires rapides. D'autres expériences ont permis de confirmer cet effet, convainquant Galvani qu'il était le résultat de ce qu'il appelait l'électricité animale, la force vitale dans les muscles de la grenouille.

Alessandro Volta (1745-1827), physicien italien, avait étudié les travaux de Galvani, mais il ne pensait pas que l'électricité était un phénomène exclusif aux animaux et il entreprit de réfuter l'hypothèse de Galvani. En 1800, après des recherches intensives, il mettait au point la pile voltaïque, la première pile électrique. Cette pile voltaïque originale était composée d'une pile formée de disques de zinc et d'argent avec, entre les disques alternés, une pastille de carton ayant trempé dans la saumure. La pile pouvait produire des étincelles à répétition grâce à un fil reliant le disque de zinc du bas au disque d'argent du haut. Aucune grenouille n'a subi de traumatismes pendant la production de la pile voltaïque. Ce dispositif a permis de démontrer la fausseté de l'hypothèse du fluide électrique animal avancée par Galvani. Le débat entre Galvani et Volta est considéré comme étant l'un des épisodes les plus intéressants de l'histoire de la science.