

## DOC 13

## L'électrolyse

## L'électrolyse, un exemple de transformation forcée.

## Sens d'évolution spontanée

▪ Lorsque l'on plonge des copeaux de cuivre **Cu** dans une solution aqueuse de dibrome **Br<sub>2</sub>**, de couleur orangée, la solution perd sa coloration orangée, puis devient verdâtre.

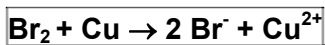
► Interprétation :

- Au cours de la réaction, 2 couples OX/RED interviennent : **Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>** et **Cu<sup>2+</sup>/Cu**

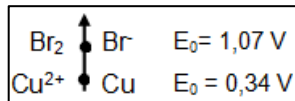
- La couleur perd sa couleur orangée car le dibrome disparaît : **Br<sub>2</sub> + 2 e<sup>-</sup> = 2 Br<sup>-</sup>**

La solution devient verdâtre car il se forme des ions Cu<sup>2+</sup> : **Cu = Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>**

- L'équation de la réaction est



- La réaction se fait dans le sens spontané entre l'oxydant le plus fort Br<sub>2</sub> et le réducteur le plus fort Cu (règle du gamma).



- La constante d'équilibre de la réaction est :

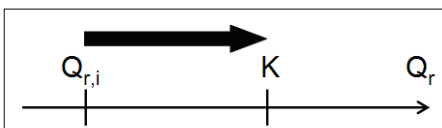
$$K_1 = Q_{r,eq} = \frac{[\text{Br}^-]_{eq}^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{eq}}{[\text{Br}_2]_{eq}} = 1,2 \times 10^{25}$$

Le quotient de réaction initial vaut :

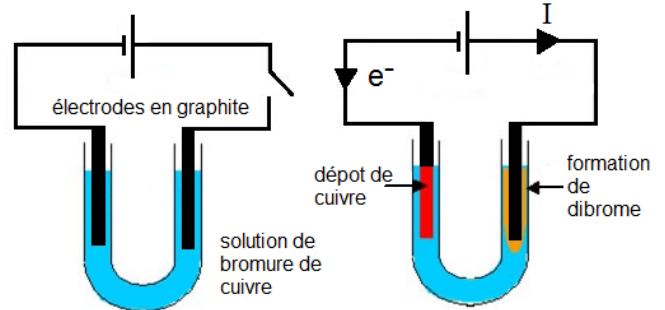
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}^-]_i^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Br}_2]_i} = 0 \text{ car } [\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Br}^-]_i = 0$$

$$Q_{r,i} < K = 1,2 \times 10^{25}$$

Par conséquent, d'après le critère d'évolution spontanée, le système chimique va évoluer dans le sens direct jusqu'à ce que **Q = K**



## Sens opposé à l'évolution spontanée



▪ Lorsque l'on plonge 2 électrodes de graphite (reliées aux bornes d'un générateur), dans un tube en U contenant une solution de bromure de cuivre (**Cu<sup>2+</sup> ; 2 Br<sup>-</sup>**), on observe :

- un dépôt de cuivre sur l'électrode reliée au pôle (-) du générateur

- une coloration jaune de la solution au niveau de l'électrode reliée au pôle (+) du générateur.

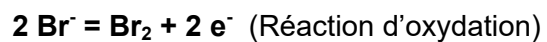
► Interprétation :

- Au cours de la réaction, 2 couples OX/RED interviennent : **Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup>** et **Cu<sup>2+</sup>/Cu**

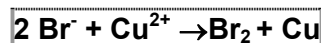
- Au niveau de l'électrode reliée au pôle (-) du générateur, un dépôt de cuivre apparaît :



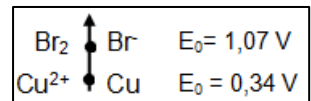
- Au niveau de l'électrode reliée au pôle (+) du générateur, une coloration jaune apparaît due la formation de dibrome :



- L'équation de la réaction est



- La réaction se fait dans le sens opposé de la réaction spontanée entre l'oxydant le plus fort Br<sub>2</sub> et le réducteur le plus fort Cu .



- La constante d'équilibre de la réaction est

$$K_2 = Q_{r,eq} = \frac{[\text{Br}_2]_{eq}}{[\text{Br}^-]_{eq}^2 \times [\text{Cu}^{2+}]_{eq}} = \frac{1}{1,2 \times 10^{25}}$$

$$K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$$

Le quotient de réaction initial vaut

$$Q_{r,i} = \frac{[Br_2]_i}{[Br^-]_i^2 \times [Cu^{2+}]_i} = 0 \text{ car } [Br_2]_i = 0$$

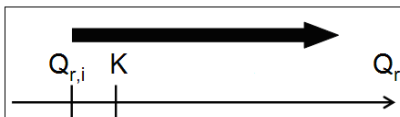
Lors de la réaction le quotient

$$Q = \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2 \times [Cu^{2+}]}$$

augmente car

$[Br_2]$  augmente,  $[Br^-]$  et  $[Cu^{2+}]$  diminuent

**Le quotient de réaction Q atteint très rapidement puis dépasse la constante d'équilibre  $K_2$**



Le sens de cette réaction est le sens inverse du sens d'évolution spontanée : c'est une réaction forcée.

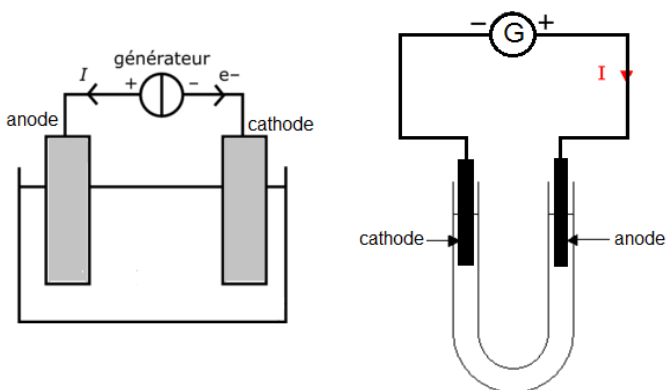
Elle a lieu grâce à l'apport d'énergie électrique fournie par le générateur.

Cette réaction forcée, appelée « réaction d'électrolyse », s'arrête dès que l'apport d'énergie électrique cesse.

## Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

### Les constituants d'un électrolyseur

- Un électrolyseur est constitué :
  - d'un récipient (*tube en U ou cuve*)
  - de 2 électrodes conductrices, métalliques ou en carbone
  - d'une solution électrolytique



## Principe de fonctionnement

►► Le bilan chimique de fonctionnement d'une électrolyse correspond toujours au bilan de la réaction d'oxydoréduction qui ne peut pas avoir lieu spontanément, c'est-à-dire à celui d'une réaction forcée

- La réaction est endo-énergétique : l'énergie nécessaire à sa réalisation est apportée sous forme électrique par un générateur.

►► Lorsqu'une électrolyse a lieu, un échange d'électrons s'effectue au cours d'une réaction d'oxydoréduction.

►► L'électrode où s'effectue une oxydation est l'anode ; elle est reliée au pôle (+) du générateur

►► L'électrode où s'effectue une réduction est la cathode ; elle est reliée au pôle (-) du générateur

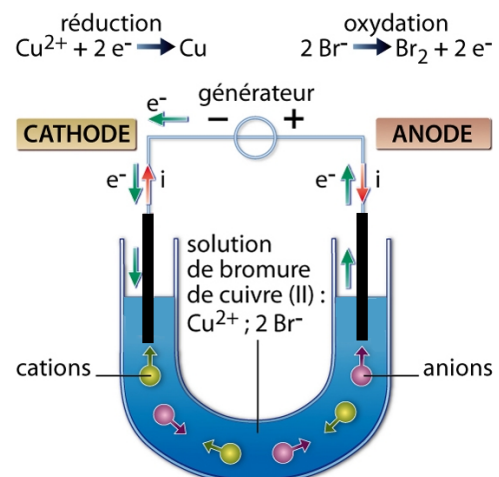
### Anode : électrode où s'effectue une oxydation

Pile	Electrolyse
Pole (-) de la pile	Electrode reliée au pôle (+) du générateur

### Cathode : électrode où s'effectue une réduction

Pile	Electrolyse
Pole (+) de la pile	Electrode reliée au pôle (-) du générateur

- A l'intérieur de l'électrolyseur, le passage du courant électrique est assuré par les déplacements des ions contenus dans la solution électrolytique : les cations se déplacent vers la cathode, les anions vers l'anode.



## Quantité d'électricité mise en jeu

• Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante  $I$  (A) pendant une durée  $\Delta t$  (s), le système est traversé par la quantité d'électricité  $Q$  (C) :

$$Q = I \times \Delta t$$

• Cette quantité d'électricité est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés sur l'une des électrodes

$$Q = N_{\text{électrons}} \times e = n_{e^-} \times N_A \times e$$

$$Q = n_{e^-} \times F$$

$$\text{Où } F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

►► Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante  $I$  (A) pendant une durée  $\Delta t$  (s), le système est traversé par la quantité d'électricité  $Q$  (C) :

$$Q = I \times \Delta t$$

►► La quantité d'électrons traversant la cuve est :

$$Q = I \times \Delta t = n_{e^-} \times F$$

$$n_{e^-} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

### ► Exemple :

Lors d'une électrolyse d'une solution de bromure de cuivre, un courant de **70 mA** traverse la cuve pendant **10 min**

D'après l'équation :  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

La quantité de cuivre formé est  $n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2}$

$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

La masse de cuivre qui se forme est

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F} \times M_{\text{Cu}}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{70 \cdot 10^{-3} \times 10 \times 60}{2 \times 96500} \times 63,5 =$$

$$1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 14 \text{ mg}$$

## Les applications industrielles de l'électrolyse

### Les accumulateurs

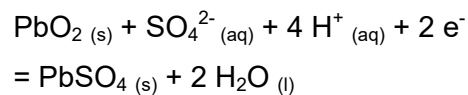
• Certaines piles utilisées couramment sont nommées improprement « piles rechargeables » ; celles-ci sont en fait des **accumulateurs**.

↳ Pendant sa décharge, l'accumulateur joue le rôle de pile : il s'y effectue une réaction d'oxydoréduction spontanée.

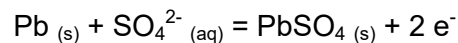
↳ Pendant sa charge, l'accumulateur joue le rôle d'électrolyseur : il s'y produit une réaction d'oxydoréduction forcée, l'électrolyse

#### ► Exemple : accumulateur au plomb

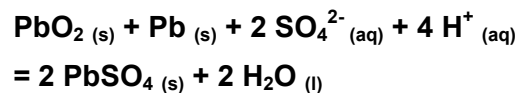
*Décharge, à la cathode*



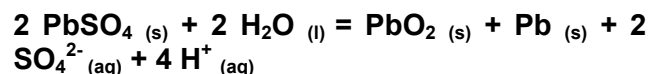
*Décharge à l'anode*



Réaction de décharge



Réaction de charge



• On ne peut pas recharger toutes les piles car l'électrolyse de certaines d'entre elles conduirait à la production de gaz qui constitue un danger. De plus, les aspects cinétiques de certaines transformations ne peuvent permettre à la pile d'être rechargée.

### Préparation de métaux

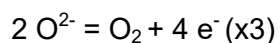
• Certains métaux sont préparés par électrolyse à partir d'oxydes : c'est le cas du zinc et de l'aluminium

#### ► Exemple :

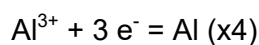
L'aluminium est obtenu par électrolyse, à haute température (950°C), de l'oxyde d'aluminium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le liquide constituant l'électrolyte contient les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$

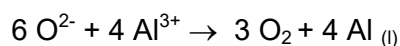
A l'anode, les ions  $\text{O}^{2-}$  sont oxydés :



A la cathode, les cations  $\text{Al}^{3+}$  sont réduits :



Globalement

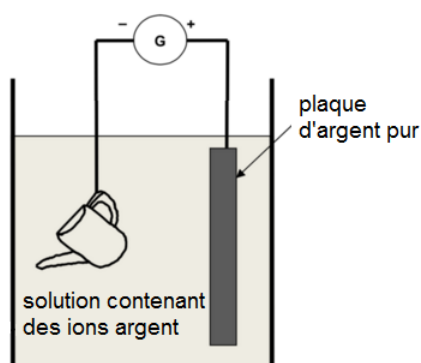


## Dépôts métalliques

• Certains métaux (comme l'argent, l'or, le chrome et le cuivre) peuvent être déposés par électrolyse sur un support conducteur d'électricité.

↳ Dans ce type d'électrolyse :

- l'anode est une électrode en métal à déposer (on parle d'électrolyse à anode soluble)
- la cathode est le support sur lequel on souhaite déposer le métal.
- l'électrolyte contient le cation du métal à déposer.



• La couche de métal peut servir à décorer des objets (cuivrage, dorure, argenture) ou à protéger de la corrosion une pièce métallique (dans l'industrie automobile, chromage, nickelage)

## Préparation de produits chimiques

• L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium permet d'obtenir du dichlore, du dihydrogène, de la soude et de l'eau de javel (cela dépend des conditions d'électrolyse).

**Voir TP**