

Fiche 12 :

Les électrolyses

A : L'électrolyse, un exemple de transformation forcée ?

1. Sens d'évolution spontanée P 1
2. Sens opposé à l'évolution spontanée P 1

B : Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

1. Les constituants d'un électrolyseur P 2
2. Principe de fonctionnement P 2
3. Quantité d'électricité mise en jeu P 3

C : Les applications industrielles de l'électrolyse

1. Préparation de métaux P 4
2. Dépôts métalliques P 4
3. Préparation de produits chimiques P 4

A : L'électrolyse, un exemple de transformation forcée▶ ▶ (1). Sens d'évolution spontanée

▪ Lorsque l'on plonge des copeaux de cuivre **Cu** dans une solution aqueuse de dibrome **Br₂**, de couleur orangée, la solution perd sa coloration orangée, puis devient verdâtre.

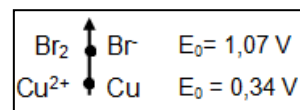
▶ **Interprétation :**

- Au cours de la réaction, 2 couples OX/RED interviennent : **Br₂/Br⁻** et **Cu²⁺/Cu**
- La couleur perd sa couleur orangée car le dibrome disparaît : **Br₂ + 2 e⁻ = 2 Br⁻**

La solution devient verdâtre car il se forme des ions Cu²⁺ : **Cu = Cu²⁺ + 2 e⁻**

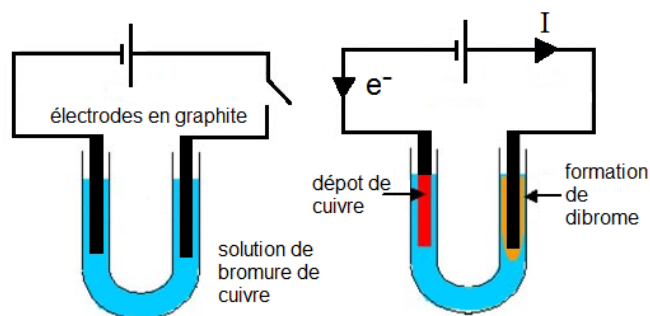
- L'équation de la réaction est **Br₂ + Cu → 2 Br⁻ + Cu²⁺**

- La réaction se fait dans le sens spontané entre l'oxydant le plus fort **Br₂** et le réducteur le plus fort **Cu** (règle du gamma).

▶ ▶ (2). 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 (**Cu²⁺ ; 2 Br⁻**), 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.



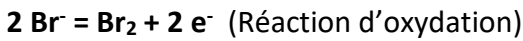
► **Interprétation :**

- Au cours de la réaction, 2 couples OX/RED interviennent : **Br₂/Br⁻** et **Cu²⁺/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 $2 \text{Br}^{-} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Cu}$

- La réaction se fait dans le sens opposé de la réaction spontanée entre l'oxydant le plus fort Br₂ et le réducteur le plus fort Cu.

Br ₂	↕	Br ⁻	E ₀ = 1,07 V
Cu ²⁺	↕	Cu	E ₀ = 0,34 V

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

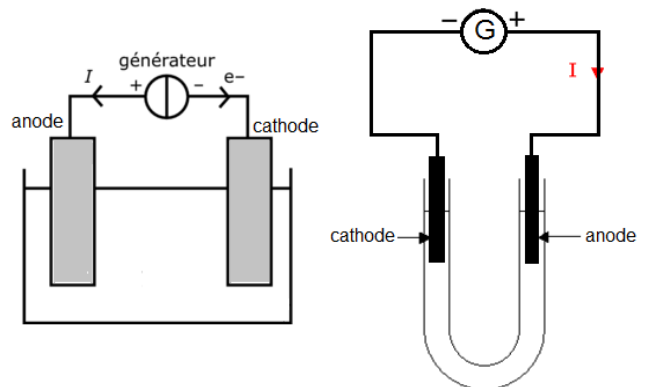
Elle a lieu grâce à l'apport d'énergie électrique fournie par le générateur.

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

B : Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

► ► (1). 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



► ► (2). 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

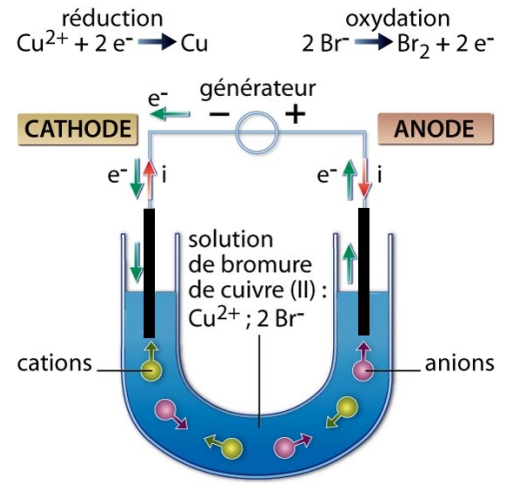
- La réaction est endo-énergétique : l'énergie nécessaire à sa réalisation est apportée sous forme électrique par un générateur.

► ► Lorsqu'une électrolyse a lieu, un échange d'électrons s'effectue au cours d'une réaction d'oxydo-réduction :

- 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 pole (+) du générateur

Cathode : électrode où s'effectue une réduction	
Pile	Electrolyse
Pole (+) de la pile	Electrode reliée au pole (-) 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.

► ► (3). 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 Δt (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 : $Q = I \times \Delta t = n_{e^-} \times F \Rightarrow n_{e^-} = \frac{I \times \Delta t}{F}$

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

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

La masse de cuivre qui se forme est

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

$$m_{\text{Cu}} = \frac{70 \cdot 10^{-3} \times 10 \times 60}{2 \times 96500} \times 63,5 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 14 \text{ mg}$$

C : Les applications industrielles de l'électrolyse

► ► (1). 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 Al_2O_3 .

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

A l'anode, les ions O^{2-} sont oxydés : $2 \text{O}^{2-} = \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$ (x3)

A la cathode, les cations Al^{3+} sont réduits : $\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Al}$ (x4)

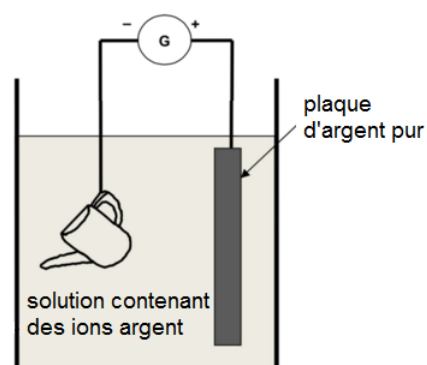
Globalement $6 \text{O}^{2-} + 4 \text{Al}^{3+} \rightarrow 3 \text{O}_2 + 4 \text{Al}_{(l)}$

► ► (2). 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)



► ► (3). 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