

Chapitre 9

L'électrolyse, une transformation forcée

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Électrolyse L'électrolyse est la transformation électrochimique forcée qui se produit lorsqu'un générateur externe débite un courant dans une cuve contenant un électrolyte et deux électrodes : la cathode où se produit la réduction et l'anode où se produit une oxydation.

Le Faraday Le Faraday est la charge d'une mole de charges élémentaires :

$$1 \mathcal{F} = N_A \cdot e = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quantité d'électricité La quantité d'électricité Q qui a circulé pendant la durée Δt de l'électrolyse est reliée à l'intensité I du courant continu débité par l'alimentation et à la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^-)$:

$$Q = I \cdot \Delta t = n(e^-) \cdot \mathcal{F}$$

La quantité d'électrons échangés $n(e^-)$ peut s'écrire comme le produit du nombre y d'électrons apparaissant lors de l'écriture des demi-équations rédox, par l'avancement x de l'équation rédox : $n(e^-) = xy$.

Forcée L'électrolyse est une transformation forcée (elle se produit dans le sens inverse du sens spontané).

Électrodes L'électrode où a lieu la réduction est appelée cathode, l'anode étant l'électrode où a lieu l'oxydation.

Lorsque l'on veut éviter des réactions parasites, on utilise des électrodes *inertes*, par exemple en graphite ($C_{(s)}$ quasiment pur) ou en platine (Pt).

Oxydation & réduction À partir de la donnée du sens du courant imposé par le générateur, vous devez savoir expliquer où se produit l'oxydation (anode) et où se produit la réduction (cathode).



Sur la demi-équation, on voit que la réduction est une consommation d'électron, donc côté \ominus du générateur ; et l'inverse, côté \oplus , pour l'oxydation.

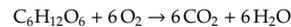
Réactions Vous devez être capable de retrouver les réactions, à partir de la description de ce qui a lieu pendant l'expérience aux électrodes et de la donnée d'une liste de couples oxydant/réducteur.

Accumulateurs Dans une électrolyse, la réaction est inverse (= sens forcé) à celle ayant lieu dans une pile (= sens spontané). On peut donc envisager de recharger les piles. En pratique cela ne marche que pour certains couples, et dans ce cas on parle de pile rechargeable ou accumulateur.

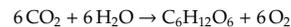
Le fait que la réaction d'électrolyse soit exactement l'inverse de la réaction de débit de la pile implique que l'on peut ré-utiliser les formules :

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{et} \quad Q = xy\mathcal{F} = n_e \mathcal{F}$$

Bio Dans une cellule, la respiration est une transformation spontanée :



La photosynthèse étant la transformation inverse, forcée :



Tests Voici un rappel de quelques tests d'identification courants que vous devez connaître et savoir mener :

- Dihydrogène $H_{2(g)}$: détonation au contact d'une flamme ;
- Dioxygène $O_{2(g)}$: ravive une braise ;
- Dichlore, gazeux $Cl_{2(g)}$ ou dissous $Cl_{2(aq)}$: décolore un colorant comme l'indigo ;
- Dépôt de cuivre $Cu_{(s)}$: couleur cuivrée (= rouge) ;
- Ions hydroxyde $OH^-_{(aq)}$: pH > 7, teinte basique rose pour la phénolphaléine ;
- Ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$: pH < 7, teinte acide jaune pour le bleu de bromothymol (BBT) ;
- Ions cuivre $Cu^{2+}_{(aq)}$: teinte bleue en solution aqueuse, précipité bleu $Cu(OH)_{2(s)}$ avec les ions hydroxyde ;
- Ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$: précipité blanc $AgCl_{(s)}$ qui noircit à la lumière avec les ions argent $Ag^+_{(aq)}$.

Applications Les applications de l'électrolyse sont l'électroraffinage par anode soluble, la protection par galvanoplastie, et la production de métaux comme l'aluminium ou le sodium.

réactions vont avoir lieu dans le cas d'une électrolyse avec deux électrodes inertes.

Q3 Proposez une interprétation de l'expérience d'« électrolyse à anode soluble » menée en cours, dans laquelle on avait constaté la disparition de l'anode en faisant circuler un courant entre deux électrodes de cuivre, plongées dans une solution de sulfate de cuivre.

Q4 On appelle « eau de Javel » une solution aqueuse d'ions hypochlorites $ClO^-_{(aq)}$ et hydroxydes $OH^-_{(aq)}$, en concentrations égales, le cation correspondant étant l'ion sodium $Na^+_{(aq)}$.

Prendre le TP de Chimie n°9 sur l'électrolyse, et justifier que l'une des deux électrolyses qui a été menée consiste en fait en une préparation de l'eau de Javel.

EXERCICES

N'omettez pas les applications pages 222 et 224, et l'exercice résolu page 230.

Données pour l'ensemble des exercices :

$$M_{Pb} = 207 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{Cd} = 112,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{Ni} = 58,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Masse volumique du nickel} : \rho = 8,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{Le Faraday} : 1 \mathcal{F} \approx 96\,500 \text{ C}$$

Couples oxydant/réducteur : $(O_{2(g)} / H_2O_{(l)}) ; (H^+_{(aq)} / H_{2(g)}) ; (Pb^{2+}_{(aq)} / Pb_{(s)}) ; (Ni^{2+} / Ni) ; (NiO_2H_{(s)} / Ni(OH)_{2(s)}) ; (Cd(OH)_{2(s)} / Cd_{(s)})$.

Électrolyses

9.1 N°9 p. 231 : Électrolyse d'une solution aqueuse de permanganate

9.2 N°10 p. 232 : Bilan chimique lors d'une électrolyse

9.3 Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb

On effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de nitrate de plomb entre une cathode de plomb et une électrode inattaquable de graphite. Les ions nitrate sont indifférents. Du plomb se dépose à la cathode, et il se forme un gaz incolore à l'anode.

- Écrire les équations des réactions s'effectuant à la cathode, à l'anode et le bilan de l'électrolyse.
- Déterminer la masse de plomb déposée après $\Delta t = 20$ minutes d'électrolyse par un courant constant d'intensité $I = 2 \text{ A}$.

Piles rechargeables & accumulateurs

9.4 Accumulateur au plomb

Gaston PLANTÉ, physicien français (1834-1889), construisit le premier accumulateur électrique, un accumulateur au plomb, en 1859.

Cet accumulateur est constitué de deux électrodes en plomb, dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb $PbO_{2(s)}$: c'est la borne positive (sous-entendu : de l'accumulateur utilisé en générateur). Les deux électrodes plongent dans une solution très concentrée d'acide sulfurique ($2 H^+ + SO_4^{2-}$). Les deux électrodes sont recouvertes de sulfate de plomb (précipité) $PbSO_4$.

Les couples rédox mis en jeu sont : $PbO_2/PbSO_4$ et $PbSO_4/Pb$. On remarquera que le sulfate de plomb est à la fois oxydant d'un couple et réducteur de l'autre couple — un peu comme les *amphotères* ou *ampholytes* pour les couples acide/base.

- Expliquez la différence entre un accumulateur et une pile.
- Écrire l'équation de la charge de l'accumulateur.

c. Écrire l'équation de la décharge de l'accumulateur.

9.5 N°16 p. 233 : Rendement d'un accumulateur

9.6 Accumulateur Ni/Cd

Les accumulateurs nickel-cadmium sont utilisées dans des appareils nomades, en raison de leur capacité massique trois fois supérieure à celle des accumulateurs au plomb.

Lors de la décharge de l'accumulateur, il y a consommation de Cd solide et formation d'hydroxyde de nickel (II).

- Préciser les équations des réactions aux électrodes.
 - Écrire l'équation de fonctionnement lors de la décharge.
- On étudie la charge de l'accumulateur.
 - Écrire l'équation de la réaction lors de la charge.
 - La transformation est-elle spontanée ?
 - L'accumulateur étant totalement déchargé, quelle quantité d'électricité est nécessaire pour former 5,0 g de cadmium ?

Applications de l'électrolyse

9.7 Nickelage d'une lame de fer

On veut recouvrir une lame de fer d'un dépôt uniforme de nickel, d'une épaisseur de 100 μm .

Les dimensions de la partie de la lame immergée sont 10,0 cm \times 1,0 cm. On néglige son épaisseur.

Pour réaliser l'électrolyse, on utilise, en plus de la lame de fer, une électrode de nickel qui trempe dans une solution aqueuse acidifiée de sulfate de nickel ($Ni^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$) de concentration élevée.

- Écrire les équations des réactions se produisant aux électrodes.
 - En déduire l'équation d'oxydoréduction correspondante.
 - Schématiser la cuve à électrolyse, en indiquant le sens du courant et le sens de déplacement des électrons.
- Calculer la masse de nickel à déposer.
 - Quelle est la quantité de matière correspondante ?
 - Quelle est la quantité d'électricité qui doit circuler dans l'électrolyseur ?
- Sachant que l'intensité du courant circulant dans l'électrolyseur est de 2,0 A, quelle doit être la durée de l'électrolyse ?
- En réalité, pour obtenir le dépôt, il faut réaliser l'électrolyse pendant une durée $\Delta t' = 55$ min. Expliquez pourquoi (penser à une réaction parasite).

MOTS CLÉS

Électrolyse	Inertes	Anode	Tests
Électrodes	Cathode	Accumulateur	Photosynthèse

QUESTIONS

Q1 Définir chacun des mots clés ci-dessus.

Indiquer en quoi l'eau intervient dans le premier couple. Indiquer quelle type de réaction (oxydation ou réduction) peut subir l'eau dans chaque cas, et à quelles électrodes ces

Q2 Donner, pour chacun des couples suivants : (H^+ / H_2) et (O_2 / H_2O) , la demi-équation d'oxydoréduction.

Corrigé 9

L'électrolyse, une transformation forcée

QUESTIONS

Q1 Définition des mots clés :

Électrolyse Littéralement, décomposition par le courant ; consiste à imposer la circulation d'un courant dans une solution ionique, dite électrolytique.

Électrodes Élément conducteur, plongé dans la solution, en métal (cuivre, fer, zinc, platine...) ou en graphite (carbone).

Inertes Se dit d'une électrode qui ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction en jeu lors de l'électrolyse. Par exemple, une électrode de graphite ou de platine (éléments très difficiles à oxyder).

Cathode Électrode où a lieu la réduction.

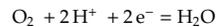
Anode Électrode où a lieu l'oxydation.

Accumulateur Dispositif se comportant spontanément comme une pile électrochimique, dans lequel on peut forcer la réaction inverse à la réaction de débit de la pile en imposant un courant inverse à celui débité par la pile. On parle alors de *recharge*, et la réaction imposée est une électrolyse.

Tests Voir les quelques tests d'identification présentés dans « Révision et Résumé », sur la feuille d'énoncé.

Photosynthèse Réaction ayant lieu dans les cellules végétales, se soldant par la production de glucose à partir de dioxyde de carbone et d'eau, en présence d'un rayonnement visible.

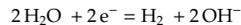
Q2 Demi-équation pour (O₂ / H₂O) :



Demi-équation pour (H⁺ / H₂) :



En ajoutant deux ions OH⁻ de chaque côté, et en écrivant l'autoprotolyse de l'eau H⁺ + OH⁻ = H₂O :



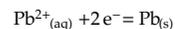
EXERCICES

9.1 N°9 p. 231 : Électrolyse d'une solution aqueuse de permanganate

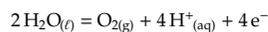
9.2 N°10 p. 232 : Bilan chimique lors d'une électrolyse

9.3 Électrolyse d'une solution de nitrate de plomb

a. À la cathode, on a une réduction avec dépôt de plomb ; seule possibilité, une réduction des ions plomb (II) :



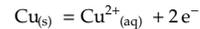
À l'anode, on a une oxydation avec dégagement d'un gaz ; seule possibilité, une oxydation de l'eau :



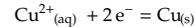
On constate ainsi que l'eau intervient comme réducteur dans la première demi-équation, et comme oxydant dans la seconde.

Si on plonge deux électrodes inertes dans de l'eau, on va pouvoir constater une oxydation de l'eau à l'anode et une réduction de l'eau à la cathode. En pratique, il est nécessaire d'ajouter des ions à l'eau, afin de constituer un électrolyte, solution capable de conduire le courant. On ajoutera donc du chlorure de sodium (sel) ou de l'acide sulfurique, toutes espèces qui peuvent donner lieu à d'autres réactions aux électrodes qu'il faudra alors considérer.

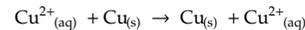
Q3 À l'anode, on a oxydation du cuivre métal :



c'est-à-dire production d'électrons, c'est un pôle ⊕. À la cathode, on a réduction des ions cuivre :

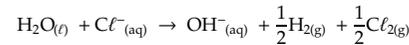


c'est-à-dire consommation d'électrons. Équation-bilan :

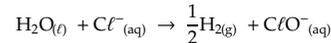


En pratique, l'anode est rongée, et la masse de la cathode augmente. La concentration des ions cuivre ne varie pas. L'électrolyse s'arrête quand l'anode disparaît.

Q4 Dans le TP de Chimie n°9, pour l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium, nous étions arrivés à l'équation-bilan suivante pour l'électrolyse :

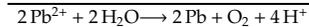
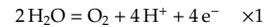
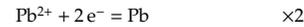


Nous n'avons fait intervenir que le couple (Cl₂ / Cl⁻), or le couple (ClO⁻ / Cl⁻) intervient en aussi :



On peut ainsi obtenir une solution aqueuse avec des ions hypochlorites ClO⁻ et hydroxyde OH⁻.

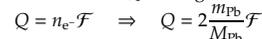
D'où le bilan de l'électrolyse :



b. D'après le première demi-équation, la formation d'une mole de plomb nécessite la circulation de 2 mol d'électrons :



Or la quantité d'électricité Q échangée est :



ce qui correspond à la circulation d'un courant I pendant la durée Δt :

$$I = \frac{Q}{\Delta t} \Leftrightarrow Q = I \Delta t$$

$$\Rightarrow 2 \frac{m_{\text{Pb}}}{M_{\text{Pb}}} \mathcal{F} = I \Delta t$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}} = \frac{I \Delta t}{2 \mathcal{F}} M_{\text{Pb}}$$

$$\Rightarrow m_{\text{Pb}} = 1,5 \text{ g}$$

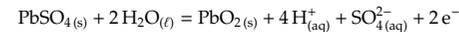
9.4 Accumulateur au plomb

a. En pratique, une pile est usée lorsqu'un des réactifs la constituant a été totalement consommé. Plutôt que de la jeter, on peut envisager, théoriquement du moins, de la recharger, c'est-à-dire de reformer, par électrolyse, les réactifs utilisés dans la pile.

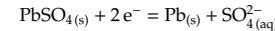
Mais recharger n'importe quelle pile peut s'avérer dangereux. Si jamais on réalise en même temps que l'électrolyse des produits, l'électrolyse de l'eau par exemple, il peut alors se former un mélange détonant de gaz dihydrogène & dioxygène ; même en l'absence d'explosion, les gaz vont déformer l'enceinte de la pile. En pratique, pour ces fameuses raisons *cinétiques*, seules quelques transformations chimiques conviennent pour réaliser des accumulateurs.

b. Pour la charge, on applique une tension supérieure à la force électromotrice (f.é.m.) de l'accumulateur, la courant entrant par la borne positive de l'accumulateur.

Il y a oxydation à l'anode :



et réduction à la cathode :

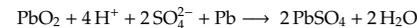


Le bilan de la charge est donc :



On voit que, lors de la charge, il y a formation de plomb solide ; ce plomb forme de belles concrétions sur les plaques de l'accumulateur, qui disparaissent difficilement lors de la décharge — d'où un *effet mémoire* très marqué pour l'accumulateur au plomb.

c. Lors de la décharge, l'accumulateur se comporte comme une pile. Le courant circule dans le sens contraire de celui de la charge, l'équation de la réaction associée à la transformation spontanée est l'inverse de la précédente :



Le système est à l'équilibre lorsque l'accumulateur est totalement déchargé.

9.5 N°16 p. 233 : Rendement d'un accumulateur

1. a. Énergie électrique reçue par la batterie :

$$E_c = UI\tau = 14 \times 12 \times 10 \times 3600 = 6,048 \cdot 10^6 \text{ J}$$

b. Transformation forcée, qui correspond à une électrolyse.

2. Énergie électrique fournie par la batterie :

$$E_d = UI\tau = 12 \times 13 \times 8 \times 3600 = 4,493 \cdot 10^6 \text{ J}$$

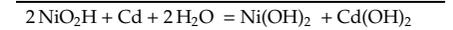
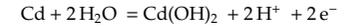
3. a. On note le rendement η :

$$\eta = \frac{E_d}{E_c} = \frac{4,493}{6,048} = 74,3\%$$

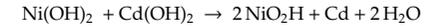
b. η < 100% car il y a des pertes lors des phases de charge et de décharge.

9.6 Accumulateur Ni/Cd

1. Les indications du texte permettent de sélectionner les deux couples (NiO₂H (s) / Ni(OH)₂(s)) et (Cd(OH)₂(s) / Cd(s)) :



2. a. L'équation lors de la charge est l'équation inverse de celle de la décharge :



b. La transformation est forcée.

c. On cherche l'avancement x correspondant à la formation de 5,0 g de cadmium :

$$x = n(\text{Cd}) = \frac{m(\text{Cd})}{M(\text{Cd})} = \frac{5,0}{112,4} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On note un échange de y = 2 électrons, donc une charge échangée :

$$Q = xy\mathcal{F} = 2 \times 4,4 \cdot 10^{-2} \times 96500 = 8,5 \cdot 10^3 \text{ C}$$

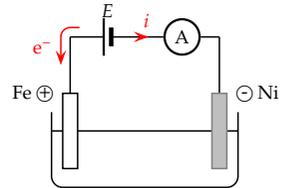
9.7 Nickelage d'une lame de fer

1. a. À l'anode : Ni_(s) = Ni²⁺(aq) + 2e⁻

À la cathode : Ni²⁺(aq) + 2e⁻ = Ni_(s)

b. Ni²⁺(aq) + Ni_(s) = Ni_(s) + Ni²⁺(aq)

c.



2. a. Le volume de nickel à déposer sur les deux faces vaut :

$$V = 2 \times 100 \cdot 10^{-6} \times 10,0 \cdot 10^{-2} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

c'est-à-dire 0,20 cm³, ce qui correspond à une masse de nickel de :

$$m = \rho V = 8,9 \times 0,20 = 1,8 \text{ g}$$

b. La quantité de matière correspondante est :

$$n(\text{Ni}) = \frac{m}{M(\text{Ni})} = \frac{1,8}{58,7} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

c. On note qu'il y a y = 2 électrons échangés, et l'avancement de réaction x = n(Ni), donc la quantité d'électricité qui doit circuler vaut :

$$Q = xy\mathcal{F} = 2 \times 3,0 \cdot 10^{-2} \times 96500 = 5,8 \cdot 10^3 \text{ C}$$

3. I = Q/Δt donc Δt = Q/I = 5,8 · 10³ / 2,0 = 2,9 · 10³ s ou encore 49 minutes environ.

4. On devrait tenir compte de la réduction cathodique de l'eau : 2H⁺(aq) + 2e⁻ = H₂(g). Cette réaction consomme de l'électricité, dont l'électrolyse doit durer plus longtemps.