

Chapitre 21

Applications de l'électrolyse

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Dans votre livre Le cours correspondant est le paragraphe 2 pages 156 à 158, ainsi que la très intéressante fiche méthode sur l'électrolyse page 160.

Pour ce dernier chapitre, tous les exercices sont accessibles.

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.

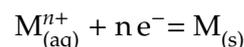
Le Faraday Le Faraday est la charge d'une mole d'électrons :

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

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 $n(e^-)$:

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

Protection de l'acier On dépose sur une pièce d'acier à protéger un métal M (étain, zinc comme lors du TP n°18, or, nickel, chrome, argent). La pièce à protéger sert de cathode. L'électrolyte est une solution d'ions M^{n+} du métal M à déposer. La demi-équation de la réduction ayant lieu à la cathode est :



Production de l'aluminium Cette application, particulièrement importante, est tombée au bac national en 2005. Elle se décompose en deux étapes :

1. purification de la bauxite, minéral d'aluminium, pour obtenir de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ pure ;
2. électrolyse de l'alumine en aluminium $Al_{(s)}$,

Anode soluble Ce moyen d'affinage électrolytique (ou purification d'un métal par électrolyse) est aussi particulièrement important.

MOTS CLÉS

Électrolyse

Cathode

Anode soluble

Anode

Protection des métaux

Affinage électrolytique

EXERCICES

Données : couples oxydant-réducteur utiles pour les exercices : (Al^{3+}/Al) ; (O_2/O^{2-}) ; (H^+/H_2) ; (O_2/H_2O) ; (Cu^{2+}/Cu) ; (Ni^{2+}/Ni) ; (Fe^{2+}/Fe) ; (Au^{3+}/Au) ; (Ag^+/Ag) ; (Zn^{2+}/Zn) .

21.1 Électrolyse de l'alumine

L'alumine est un composé solide ionique formé d'ions aluminium (III) Al^{3+} et d'ions oxyde O^{2-} . Sa température de fusion est très élevée (2040°C). L'addition de cryolithe (Na_2AlF_6) à l'alumine abaisse la température de fusion du mélange à 950°C. Ce mélange constitue l'électrolyte qui, du point de vue de l'électrolyse, est modélisé par $(2 Al^{3+} + 3 O^{2-})$.

Les anode et cathode de l'électrolyseur sont en carbone, soumises à une tension de 4 V. L'intensité du courant peut atteindre 300 kA, maintenant ainsi le mélange en fusion à 950°C.

L'aluminium obtenu est liquide $Al_{(l)}$.

- a. Quel est l'intérêt d'utiliser des électrodes en carbone ?
- b. Quel effet explique que le mélange alumine + cryolithe soit maintenu à sa température de fusion de 950°C, sans chauffage extérieur ?
- c. Écrire les demi-équations des réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode, et en déduire l'équation globale de transformation de l'alumine.
- d. Calculer la puissance puis l'énergie consommée par l'électrolyseur :

$$\mathcal{P}_{\text{él}} = UI \quad \text{et} \quad E_{\text{él}} = \mathcal{P}_{\text{él}} \cdot \Delta t$$

pour produire une tonne d'aluminium.

21.2 N°2 p. 166 : Anodisation de l'aluminium

21.3 N°1 p. 166 : Affinage du cuivre

21.4 N°3 p. 166 : Électrozingage

Corrigé 21

Applications de l'électrolyse

EXERCICES

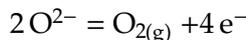
21.1 Électrolyse de l'alumine

a. Les électrodes de carbone sont *inertes*, elles ne participent pas à la réaction. De plus, elles conduisent très bien le courant.

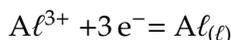
b. C'est l'effet Joule, dû au passage du courant dans l'électrolyte, qui présente une résistance électrique non nulle, qui explique le fort échauffement de l'électrolyte, apte à le maintenir en fusion.

c. Espèces chimiques présentes : Al^{3+} , O^{2-} .
Couples en jeu (*cf* données) : (Al^{3+}/Al) ; (O_2/O^{2-}) .

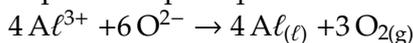
Oxydation à l'anode :



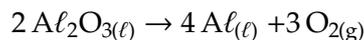
Réduction à la cathode :



Trois fois la première plus quatre fois la seconde :



Si on prends l'alumine en fusion comme réactif de départ :



En pratique, l'aluminium liquide, plus dense que l'alumine, coule au fond de l'électrolyseur, et le dioxygène se dégage en grosses bulles à la surface, évitant que les deux produits se rencontrent et ne donnent immédiatement lieu à la réaction inverse, spontanée (ce qui ne manquerait pas de faire exploser l'usine au passage, car cette réaction serait explosive à une telle température).

d. Puissance consommée :

$$P_{\text{él}} = UI = 4 \times 300 \cdot 10^3 = 1,2 \text{ MW}$$

Lors de la réaction précédente, il se forme 4 moles d'aluminium pour $n(e^{-}) = 12$ moles d'électrons échangés. On en déduit la durée de fonctionnement de l'électrolyseur :

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

Application numérique :

$$\Delta t = \frac{12 \times 96\,500}{300 \cdot 10^3} = 3,86 \text{ s}$$

On en déduit l'énergie électrique consommée :

$$E_{\text{él}} = P_{\text{él}} \cdot \Delta t = 1,2 \cdot 10^6 \times 3,86 = 4,6 \text{ MJ}$$

L'aluminium est très onéreux car il nécessite une grande quantité d'énergie pour sa fabrication.

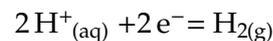
21.2 N°2 p. 166 : Anodisation de l'aluminium

1. Espèces chimiques présentes : $Al_{(s)}$, puisque la mince couche d'alumine a été initialement dissoute

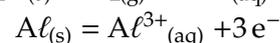
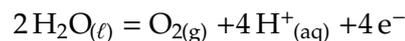
par l'acide sulfurique de l'électrolyte (voir données); $H_2O_{(l)}$; $H^{+}_{(aq)}$; $SO_4^{2-}_{(aq)}$.

Couples en jeu : (Al^{3+}/Al) ; (O_2/H_2O) ; (H^{+}/H_2) .

Réduction à la cathode :

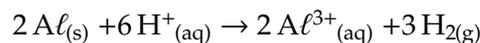


Oxydations à l'anode :



Rien n'est dit sur l'oxydation de l'eau à l'anode, on suppose que la tension appliquée à l'électrolyseur est suffisamment faible pour l'éviter. Idem en ce qui concerne les ions sulfate, en l'absence de couple donnés on les ignore.

2. Bilan de l'électrolyse :



3. L'alumine est un (piètre) isolant électrique. Pour cette raison, il est essentiel d'éliminer cette première fine couche avant d'en créer une seconde bien plus épaisse.

4. Si le milieu n'était pas acide, l'anodisation n'aurait pas lieu, car la réaction d'électrolyse consomme des ions oxonium $H_3O^{+}_{(aq)}$.

5. C'est l'aluminium de l'anode qui est utilisé pour former l'alumine, on ne peut donc pas considérer qu'il s'agit d'un dépôt comme lors d'un étamage ou d'un zingage. C'est la corrosion profonde de l'aluminium qui assure la formation de la précieuse couche anti-corrosion !

6. Lors de la formation de $x = 2$ moles d'alumine, sont consommés $n(e^{-}) = 6$ moles d'électron, donc le triple.

La quantité de charge nécessaire à l'anodisation dont il est question ici vaut :

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

Application numérique :

$$\Rightarrow n(Al_2O_3) = 3 \frac{0,35 \times 10 \times 60}{96\,500} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

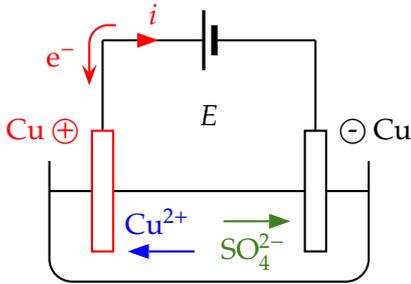
Masse d'alumine correspondante :

$$m(Al_2O_3) = n(Al_2O_3) \cdot M(Al_2O_3)$$

$$\Rightarrow m(Al_2O_3) = 6,5 \cdot 10^{-3} \times 102,0 = 0,67 \text{ g}$$

21.3 N°1 p. 166 : Affinage du cuivre

1.

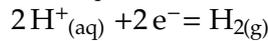
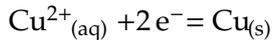


2. Il s'agit comme nous allons le montrer tout à l'heure d'une électrolyse à anode soluble; il faut placer le blister à l'anode.

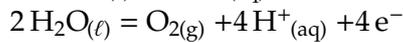
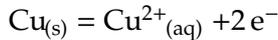
3. Espèces chimiques présentes : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Cu}_{(\text{s})}$; $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$; $\text{H}^+_{(\text{aq})}$; $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.

Couples en jeu : $(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$; $(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})$; $(\text{H}^+ / \text{H}_2)$.

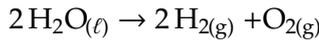
Réductions à la cathode :



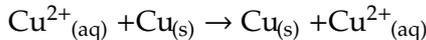
Oxydations à l'anode :



On constate d'une part l'électrolyse de l'eau, deux fois la deuxième demi-équation plus la quatrième :

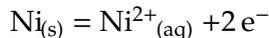
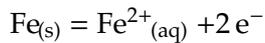


Une tension d'électrolyse faible permet d'éviter cette réaction énergivore. Une seconde réaction peut avoir lieu, en additionnant la première et la troisième demi-équations :



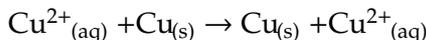
Le bilan net est nul, mais en pratique le cuivre se détache de l'anode pour aller se déposer sur la cathode, cette fois à l'état quasiment pur.

4. Les éléments or et argent, métaux précieux difficilement oxydables, se déposent au fond de l'électrolyseur; les éléments fer et nickel sont oxydés à l'anode :



5. Parler d'électrolyse à anode soluble est un abus de langage. En effet, l'anode ne se dissout au sens d'une solvotation, elle est consommée dans la réaction d'électrolyse. On a donc à faire à une réaction chimique, pas à la séparation, la dispersion et la solvotation d'ions comme dans la dissolution d'un cristal ionique comme NaCl .

Quant à la réponse à la question posée, à savoir l'équation de la réaction, elle a été donnée ci-dessus :



6. Pour $x = 1$ mole de cuivre déposée, on a $n(\text{e}^-) = 2$ moles d'électrons échangés; donc :

$$n(\text{e}^-) = 2n(\text{Cu}) = 2 \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})}$$

$$n(\text{e}^-) = 2 \frac{30,0}{63,5} = 0,944 \text{ mol}$$

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

Application numérique :

$$I = \frac{0,944 \times 96\,500}{30 \times 60} = 101 \text{ A}$$

7. Industriellement, pour obtenir une tonne de cuivre à 99,99 %, il faut électrolyser très légèrement plus qu'une tonne de blister, cuivre à 99,0 % :

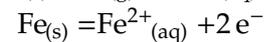
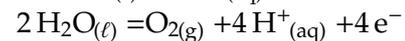
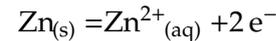
$$m_{\text{blister}} = \frac{0,999\,99}{0,990} \times 1 \text{ tonne} = 1,01 \text{ tonne}$$

21.4 N°3 p. 166 : Électrozingage

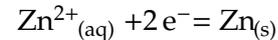
1. Espèces chimiques présentes : $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$; $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$; $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Zn}_{(\text{s})}$; $\text{Fe}_{(\text{s})}$ (constituant majoritaire des tôles d'acier).

Couples mis en jeu : $(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$; $(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})$; $(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$.

Oxydations à l'anode :



Réduction à la cathode :



2. La pièce d'acier, destinée à recevoir le dépôt de zinc, doit être placée à la cathode. L'électrode de zinc doit être placée à l'anode.

3. $\text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})}$

4. La surface recto-verso de la plaque vaut $2 \times 2,00 \times 1,30 = 5,20 \text{ m}^2$. On doit donc déposer une masse minimale de zinc de :

$$m(\text{Zn}) = 40 \times 5,20 = 208 \text{ g}$$

Sachant d'après les équations aux électrodes que $n(\text{e}^-) = 2$ moles d'électrons sont échangés lors du dépôt d'une mole de zinc,

$$n(\text{e}^-) = 2n(\text{Zn}) = 2 \frac{m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})} = 2 \frac{208}{65,4} = 6,36 \text{ mol}$$

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

Application numérique :

$$\Delta t = \frac{6,36 \times 96\,500}{10,0} = 61\,400 \text{ s} \approx 17 \text{ h}$$

5. La concentration de l'électrolyte reste inchangée.

6. Épaisseur e :

$$e = \frac{V}{S} = \frac{m}{S\mu} = \frac{0,208}{5,2 \times 7140} = 5,6 \mu\text{m}$$