

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 10



R. RINGUET · 2026 – 2027

# Approfondissement Électrolyse

Mesure de la constante de Faraday, compétition entre couples aux électrodes, électrolyse à courant variable, protection cathodique, rendements d'un accumulateur, problème ouvert

7 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

## ★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Établir littéralement la relation entre masse déposée, intensité et durée, l'exploiter pour mesurer la constante de Faraday, et traiter l'incertitude associée.
- Choisir, parmi les espèces présentes, celles qui réagissent réellement à chaque électrode ; traiter une électrolyse à intensité variable ; relier rendement faradique et rendement énergétique.
- Conduire un raisonnement quantitatif complet dans un problème ouvert de stockage et de conversion d'énergie chimique.

## Exercice 1 Mesurer la constante de Faraday

●●●

Un *coulomètre à cuivre* est un électrolyseur formé de deux électrodes de cuivre plongées dans une solution de sulfate de cuivre : on mesure la masse gagnée par la cathode pour remonter à la charge qui a circulé. On impose  $I = 0,500 \text{ A}$  pendant  $\Delta t = 1\,800 \text{ s}$  ; la cathode, séchée et pesée, a gagné  $m = 0,296 \text{ g}$ .

■ **DONNÉES**  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $F_{\text{réf}} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  • si  $y = a b/d$ , alors  $u(y)/y = \sqrt{(u(a)/a)^2 + (u(b)/b)^2 + (u(d)/d)^2}$  • écart normalisé  $z = |x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|/u(x)$ , compatibilité admise si  $z < 2$

- 1.1 Écrire les demi-équations aux deux électrodes. Établir, en partant de  $Q = I \Delta t = n(e^-) F$ , l'expression littérale de la masse déposée  $m$  en fonction de  $M$ ,  $I$ ,  $\Delta t$ ,  $z$  et  $F$ , puis en déduire l'expression de  $F$  en fonction des grandeurs mesurées.
- 1.2 Calculer la valeur expérimentale  $F_{\text{mes}}$  obtenue.
- 1.3 La balance donne  $u(m) = 0,002 \text{ g}$ , l'ampèremètre  $u(I) = 0,005 \text{ A}$  et le chronomètre  $u(\Delta t) = 2 \text{ s}$ . Calculer  $u(F_{\text{mes}})$  et écrire le résultat de la mesure.
- 1.4 Calculer l'écart normalisé avec la valeur de référence et conclure. Laquelle des trois mesures limite la précision du résultat ? Proposer, pour cette grandeur, une modification du protocole qui améliorerait la précision *sans* changer d'instrument.
- 1.5 Un camarade utilise le même montage mais oublie de sécher la cathode avant la pesée. Indiquer dans quel sens  $F_{\text{mes}}$  s'écarte alors de la valeur vraie, en justifiant.

## Exercice 2 Qui réagit à quelle électrode ?

●●●

Dans une solution aqueuse de chlorure de sodium, la cathode est en présence de deux oxydants susceptibles d'être réduits, les ions  $\text{Na}^+$  et l'eau ; pourtant, seul du dihydrogène s'y dégage. Le sodium métallique est en revanche bien obtenu par électrolyse du chlorure de sodium *fondus*, vers  $600^\circ\text{C}$  grâce à un ajout de chlorure de calcium qui abaisse sa température de fusion ( $801^\circ\text{C}$  pour le sel pur) : c'est le procédé Downs.

■ **DONNÉES**  $F_{\text{réf}} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$

- 2.1 Écrire la demi-équation qui produirait du sodium métallique, puis l'équation de la réaction, très violente, entre le sodium métallique et l'eau (couples  $\text{Na}^+/\text{Na}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ). Expliquer en une phrase pourquoi, même si du sodium se formait fugitivement à la cathode, on ne pourrait pas le récupérer dans une solution aqueuse.
- 2.2 Écrire les demi-équations et l'équation globale de l'électrolyse du chlorure de sodium fondu. Quelle différence essentielle avec le cas aqueux explique que le sodium soit cette fois obtenu ?

- 2.3** Une cellule Downs produit 1,00 t de sodium. Calculer la quantité de matière de sodium, la quantité d'électricité nécessaire, puis la durée de l'opération sous une intensité  $I = 3,0 \times 10^4$  A, en heures.
- 2.4** Calculer le volume de dichlore produit simultanément, ramené à 20 °C et à la pression atmosphérique.
- 2.5** On électrolyse enfin une solution de sulfate de sodium. Indiquer les espèces présentes, celles qui réagissent effectivement aux électrodes et l'équation globale obtenue. Quel est alors le rôle du sulfate de sodium ? Pourrait-on s'en passer ?

### Exercice 3 Une électrolyse à intensité variable



Un bain d'argenture est alimenté par un générateur dont l'intensité n'est pas constante : elle croît pendant la mise en régime, se stabilise, puis décroît lorsque l'alimentation est coupée progressivement (figure 1). La cathode est l'objet à argenter ; on admet que seule la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  s'y produit.

■ **DONNÉES**  $F_{\text{réf}} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 3.1** Expliquer pourquoi la relation  $Q = I \Delta t$  n'est plus utilisable ici, et indiquer par quelle grandeur géométrique du graphique la quantité d'électricité  $Q$  est représentée.
- 3.2** Déterminer  $Q$  en décomposant la surface en figures simples, puis calculer la quantité d'électrons échangée et la masse d'argent déposée.
- 3.3** Calculer l'intensité constante qui, appliquée pendant la même durée totale, conduirait au même dépôt. La comparer à l'intensité maximale du graphique et commenter.
- 3.4** On souhaite déposer 6,00 g d'argent en conservant exactement le même profil de courant, mais en prolongeant le palier. Calculer la durée supplémentaire nécessaire.

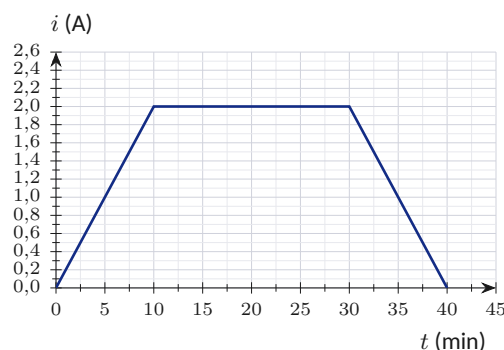


Figure 1 — Intensité du courant au cours de l'argenture

### Exercice 4 Protéger une canalisation de la corrosion



*Hors programme — pour aller plus loin.* La corrosion d'une canalisation d'acier enterrée est une oxydation spontanée du fer. Pour l'empêcher, on relie la canalisation à la borne - d'un générateur dont la borne + alimente une anode en alliage de magnésium enfouie à proximité : c'est la *protection cathodique par courant imposé*. La canalisation, de surface  $S = 500 \text{ m}^2$ , exige une densité de courant de  $20 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$  ; le générateur délivre alors une tension  $U = 3,0 \text{ V}$ .

■ **DONNÉES**  $F_{\text{réf}} = 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  •  $1 \text{ kW} \cdot \text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$

- 4.1** Expliquer, en utilisant le vocabulaire du chapitre, pourquoi relier la canalisation au pôle - du générateur empêche le fer de s'oxyder. Quel nom porte alors l'électrode que constitue la canalisation ?
- 4.2** Calculer l'intensité du courant imposé, puis la quantité d'électricité mise en jeu en une année (on prendra  $1 \text{ an} = 3,15 \times 10^7 \text{ s}$ ).
- 4.3** L'anode de magnésium se consomme selon  $\text{Mg(s)} \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{ e}^-$ . Calculer la masse de magnésium consommée en une année ; on installe une anode de 100 kg : au bout de combien de temps faudra-t-il la remplacer ?
- 4.4** Calculer l'énergie électrique consommée en une année, en  $\text{kW} \cdot \text{h}$ , puis son coût à  $0,20 \text{ €} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Comparer au remplacement d'une canalisation et conclure.
- 4.5** Une variante consiste à relier simplement la canalisation à un bloc de magnésium, sans générateur (« anode sacrificielle »). Cette protection met-elle en jeu une transformation spontanée ou forcée ? Citer un avantage et un inconvénient par rapport au courant imposé.

## Exercice 5 Deux rendements pour un accumulateur



La batterie d'un vélo à assistance électrique est chargée puis déchargée complètement. Lors de la charge, le chargeur fait circuler  $Q_c = 14,5 \text{ A}\cdot\text{h}$  sous une tension moyenne  $U_c = 42 \text{ V}$ ; lors de la décharge, la batterie restitue  $Q_d = 14,0 \text{ A}\cdot\text{h}$  sous une tension moyenne  $U_d = 36 \text{ V}$ .

■ **DONNÉES**  $1 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$

- 5.1 Expliquer pourquoi la charge est une transformation forcée et la décharge une transformation spontanée, et pourquoi les deux mettent en jeu les mêmes couples.
- 5.2 Définir puis calculer le rendement faradique de ce cycle. À quoi correspond la charge « perdue » ?
- 5.3 Calculer l'énergie fournie pendant la charge et l'énergie restituée pendant la décharge, puis le rendement énergétique du cycle.
- 5.4 Expliquer pourquoi le rendement énergétique est nettement inférieur au rendement faradique, alors que ce sont les mêmes réactions qui se produisent dans les deux sens. Où passe l'énergie perdue ?
- 5.5 Le cycliste effectue 300 cycles par an. Calculer l'énergie perdue en une année et la comparer à l'énergie utile annuellement restituée.

## Exercice 6 Dépolluer un effluent par électrolyse



Un atelier de traitement de surface rejette  $V = 1,0 \text{ m}^3$  d'effluent contenant des ions cuivre(II) à la concentration  $c_i = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On récupère le cuivre par électrolyse sur une cathode de grande surface, l'anode, inattaquable, étant le siège de l'oxydation de l'eau en dioxygène (couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), sous  $I = 100 \text{ A}$  et  $U = 2,5 \text{ V}$ , jusqu'à une concentration  $c_f = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

■ **DONNÉES**  $F_{\text{réf}} = 96\,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  •  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  •  $1 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$

- 6.1 Écrire les demi-équations aux électrodes et l'équation globale de l'électrolyse. Sachant que le cuivre métallique est spontanément oxydé par le dioxygène en milieu acide, justifier à l'aide du critère d'évolution que cette opération exige un générateur.
- 6.2 Calculer la quantité d'ions cuivre(II) éliminée, la quantité d'électrons correspondante, puis la quantité d'électricité nécessaire et la durée théorique de l'opération.
- 6.3 Le rendement faradique moyen n'est que de 60 %, car la concentration en ions cuivre devient faible en fin d'opération : en déduire la durée réelle et expliquer l'origine de cette baisse de rendement.
- 6.4 Calculer la masse de cuivre récupérée, puis l'énergie électrique consommée et son coût à  $0,20 \text{ €}\cdot\text{kW}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ . Le cuivre valant  $8 \text{ €}\cdot\text{kg}^{-1}$ , l'opération est-elle rentable ?
- 6.5 La réglementation impose un rejet inférieur à  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en cuivre. Convertir  $c_f$  en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  et conclure sur la nécessité d'un traitement complémentaire.

## Exercice 7 Problème ouvert : stocker le soleil du lycée



Les panneaux photovoltaïques d'un lycée produisent en moyenne  $150 \text{ kW}\cdot\text{h}$  par semaine, dont 40 % ne sont pas consommés sur place et sont aujourd'hui réinjectés sur le réseau. Le conseil d'administration étudie l'installation d'un ensemble « électrolyseur + réservoir + pile à combustible » : l'électrolyseur a un rendement énergétique de 65 %, la pile à combustible de 50 %, et le dihydrogène serait stocké à 200 bar et  $20^\circ\text{C}$  (on le traitera comme un gaz parfait).

■ **DONNÉES**  $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  •  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  • énergie libérée par la combustion du dihydrogène :  $120 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  •  $1 \text{ kW}\cdot\text{h} = 3,6 \times 10^6 \text{ J}$

**Quelle masse de dihydrogène l'installation produirait-elle chaque semaine, quel volume de réservoir faudrait-il prévoir, et quelle énergie électrique pourrait-elle restituer ?** Répondre par un raisonnement quantitatif complet, en précisant les hypothèses faites. Comparer ensuite cette solution à l'achat d'une batterie de  $10 \text{ kW}\cdot\text{h}$  de rendement 90 %, puis discuter en quelques lignes les avantages et les limites de chacune des deux solutions.