

Fiche de cours Électrolyse

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 TRANSFORMATION FORCÉE

Définition. Une transformation est **forcée** lorsqu'un **générateur** impose au système une évolution *en sens inverse* du sens spontané. Le sens spontané se prévoit avec le critère du chapitre 7 : $Q_r < K$ évolution directe, $Q_r > K$ évolution inverse. Pendant une électrolyse, le système évolue donc dans le sens pour lequel Q_r s'éloigne de K .

Définition. Une **électrolyse** est la transformation forcée qui se produit dans un **électrolyseur** : deux électrodes plongées dans un électrolyte et reliées à un générateur qui débite un courant d'intensité I . L'énergie électrique reçue est convertie en énergie chimique stockée dans les produits.

Remarque. Sans générateur, rien ne se passe (ou la transformation spontanée inverse se produit) : le générateur est indispensable, et il doit imposer une tension supérieure à une valeur seuil.

2 FONCTIONNEMENT D'UN ÉLECTROLYSEUR

Définition. L'**anode** est l'électrode reliée à la borne + du générateur : il s'y produit une **oxydation**. La **cathode** est reliée à la borne - : il s'y produit une **réduction**.

Notation. Dans les fils, le courant sort de la borne + du générateur et les électrons circulent en sens inverse : ils quittent l'anode et arrivent à la cathode. Dans la solution, le courant est assuré par la migration des ions : les **cations** vont vers la cathode, les **anions** vers l'anode.

Remarque. Même règle que pour une pile : *anode* ↔ oxydation, *cathode* ↔ réduction. Mais la polarité s'inverse : l'anode d'un électrolyseur est reliée au pôle +, alors que l'anode d'une pile est son pôle -.

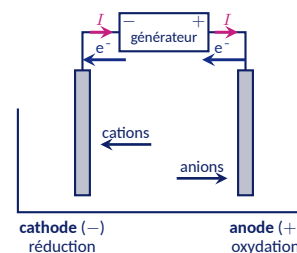


Figure 1 — Électrolyseur : polarités et sens de circulation des charges.

3 RÉACTIONS AUX ÉLECTRODES

Méthode — identifier les produits. recenser *toutes* les espèces présentes (ions de l'électrolyte, eau, métal des électrodes), puis écrire à la cathode la réduction de l'oxydant le plus facilement réduit, à l'anode l'oxydation du réducteur le plus facilement oxydé. L'équation globale s'obtient en combinant les deux demi-équations de façon à **éliminer les électrons**.

Propriété — demi-équations usuelles. Cathode : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq})$, ou $\text{M}^{z+}(\text{aq}) + z\text{e}^- \longrightarrow \text{M}(\text{s})$ (dépôt métallique). Anode : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ (en milieu basique $4\text{HO}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$), $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$, ou $\text{M}(\text{s}) \longrightarrow \text{M}^{z+}(\text{aq}) + z\text{e}^-$ si l'électrode est **attaquable**.

Remarque. Les ions spectateurs (Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , NO_3^-) ne sont pas transformés : ils assurent seulement la conduction de la solution. Une électrode **inattaquable** (graphite, platine, titane) ne participe pas à la réaction.

4 QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ ET QUANTITÉS DE MATIÈRE

Propriété. Pour une intensité I constante pendant la durée Δt , la **quantité d'électricité** qui traverse le circuit vaut

$$Q = I \Delta t = n(\text{e}^-) \times F,$$

avec Q en C, I en A, Δt en s, $n(\text{e}^-)$ en mol et $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ la **constante de Faraday** (charge d'une mole d'électrons).

Propriété. Les nombres stœchiométriques des demi-équations relient $n(\text{e}^-)$ aux quantités formées. Pour un dépôt $\text{M}^{z+} + z\text{e}^- \longrightarrow \text{M}$: $n(\text{M}) = \frac{n(\text{e}^-)}{z}$, d'où la masse déposée et, pour un gaz, le volume dégagé :

$$m = \frac{M I \Delta t}{z F}, \quad V = n V_m.$$

Définition. Le **rendement faradique** $\rho = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}}$ est inférieur à 1 dès qu'une partie des électrons sert à une autre réaction (réduction de l'eau, par exemple).

5 STOCKER ET CONVERTIR L'ÉNERGIE CHIMIQUE

Propriété. Un **accumulateur** fonctionne en électrolyseur à la charge (l'énergie électrique est stockée sous forme chimique) et en pile à la décharge : les deux transformations sont inverses l'une de l'autre. À la charge, la borne + du chargeur est reliée à l'électrode + de l'accumulateur, qui est alors l'anode.

Remarque. L'**électrolyse de l'eau** produit un dihydrogène utilisable dans une **pile à combustible** ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) : c'est un moyen de stocker l'électricité d'origine renouvelable, dont le bilan carbone dépend de l'origine de l'électricité. La **photosynthèse** réalise, elle aussi, une transformation forcée, l'énergie étant apportée par la lumière.

■ DONNÉES — Valeurs de référence

$F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ (à 20°C , sous 1 013 hPa) • $1 \text{ A}\cdot\text{h} = 3 600 \text{ C}$ • masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H_2 2,0 • H_2O 18,0 • Cu 63,5 • Zn 65,4 • Ag 107,9.

6 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Justifier qu'une transformation est forcée en comparant Q_r et K , et identifier le rôle du générateur.
- Identifier anode et cathode d'un électrolyseur, placer le sens du courant, des électrons et des ions.
- Écrire les demi-équations aux électrodes et l'équation globale de l'électrolyse.
- Relier Q , I , Δt , $n(\text{e}^-)$ et les quantités formées : masse déposée, volume de gaz, durée ou intensité nécessaire.
- Calculer un rendement faradique et l'interpréter par une réaction parasite à l'électrode.

7 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — électrolyse de l'eau

Eau additionnée d'hydroxyde de potassium, $I = 1,50 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 20,0 \text{ min}$. Équation globale : $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Alors $Q = 1,50 \times 1200 = 1,80 \times 10^3 \text{ C}$ et $n(\text{e}^-) = Q/F = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$, d'où $n(\text{H}_2) = n(\text{e}^-)/2 = 9,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ soit $V(\text{H}_2) = 0,224 \text{ L}$, et $V(\text{O}_2) = 0,112 \text{ L}$: le rapport des volumes vaut toujours 2.

★ EXEMPLE — rendement faradique d'un zingage

Cathode d'acier dans un bain de sulfate de zinc, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$, $I = 5,00 \text{ A}$ pendant $20,0 \text{ min}$: $Q = 6,00 \times 10^3 \text{ C}$, $n(\text{e}^-) = 6,22 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $m_{\text{th}} = \frac{6,22 \times 10^{-2}}{2} \times 65,4 = 2,03 \text{ g}$. La pièce n'ayant gagné que $1,83 \text{ g}$, $\rho = 1,83/2,03 = 90\%$: environ 10 % des électrons ont réduit l'eau.

★ EXEMPLE — durée d'une opération d'argenture

Pour déposer $m = 2,50 \text{ g}$ d'argent selon $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$: $n(\text{Ag}) = 2,50/107,9 = 2,32 \times 10^{-2} \text{ mol} = n(\text{e}^-)$, donc $Q = n(\text{e}^-)F = 2,24 \times 10^3 \text{ C}$ et, sous $I = 0,500 \text{ A}$, $\Delta t = Q/I = 4,47 \times 10^3 \text{ s}$, soit 1 h 15 min environ.

✗ PIÈGES

- Confondre les polarités : dans un électrolyseur l'anode est reliée au pôle + du générateur, alors que l'anode d'une pile est son pôle −. Ce qui ne change jamais : oxydation à l'anode, réduction à la cathode.
- Oublier de convertir Δt en secondes avant d'écrire $Q = I \Delta t$ (et I en ampères).
- Oublier le nombre stœchiométrique z : $n(\text{M}) = n(\text{e}^-)/z$, et non $n(\text{e}^-)$.
- Croire qu'une électrolyse se produit d'elle-même : sans générateur, le système évolue en sens inverse.