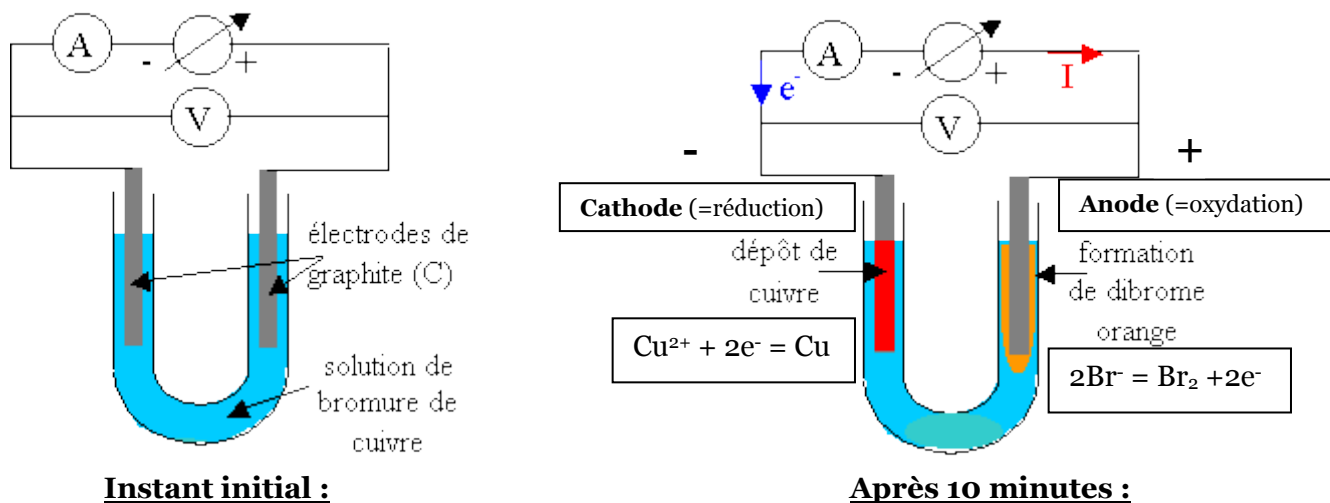


Chapitre IX : L'électrolyse ; une transformation forcée

I) Principe de l'électrolyse.

1) Mise en évidence du phénomène.

Branchons un générateur de tension continue aux bornes de deux électrodes de graphite plongeant dans une solution de bromure de cuivre II ($\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^-$).



Si on impose une tension suffisante aux bornes des électrodes, on observe un courant dans le circuit extérieur : il y a transfert d'électrons.

On observe également un dépôt de cuivre métallique sur l'électrode reliée à la borne négative du générateur, et la formation de dibrome Br_2 au voisinage de l'électrode reliée à la borne positive.

On a donc à la **cathode**, une **réduction** : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

Et à l'**anode**, une **oxydation** : $2\text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$

Ce qui conduit à une équation d'oxydoréduction : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Br}^-_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Br}_{2(\text{aq})}$

Il se trouve que, à 25°C , cette réaction a une constante de réaction très faible ($K=Q_{r,\text{eq}}=1,0 \cdot 10^{-25}$). C'est un équilibre qui est donc **spontanément** (en l'absence de générateur) très peu déplacé vers la droite : c'est une réaction très limitée.

Ici, c'est le générateur qui impose le sens de la transformation (transformation forcée).

2) Définition.

Lors d'une électrolyse, un générateur électrique impose un transfert d'électrons correspondant à une transformation qui n'aurait pas lieu spontanément. L'électrolyse est une transformation forcée.

L'énergie électrique fournie par le générateur est transformée en énergie chimique.

Lors d'une électrolyse, L'électrode reliée au pôle positif du générateur est le siège d'une oxydation (il s'agit de l'anode). L'électrode reliée au pôle négatif est le siège d'une réduction (il s'agit de la cathode).

Application :

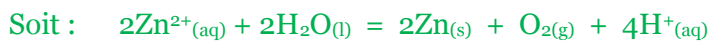
On réalise l'électrolyse d'une solution acide de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). On obtient un dépôt de métal gris sur une des électrodes et sur l'autre un dégagement gazeux.

Données : Zn^{2+}/Zn , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

Déterminer les équations des réactions se déroulant aux électrodes ainsi que la réaction de l'électrolyse.

Le dépôt de métal gris correspond à la formation de zinc métallique par réduction des ions Zn^{2+} .

Le dégagement gazeux ne peut donc que résulter de l'oxydation d'une espèce chimique en l'occurrence l'eau.



3) Transformation forcée et quotient de réaction.

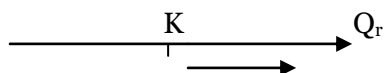
Le système étudié est en général initialement à l'équilibre : $Q_{r,i} = K$

Au cours d'une électrolyse, qui est une transformation forcée, le quotient de réaction s'éloigne de la constante d'équilibre. Tant que le générateur impose une tension aux électrodes, le système est hors équilibre.

Dans l'exemple précédent, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Br}^-_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Br}_{2(\text{aq})}$ $K = Q_{r,\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-25}$

Au cours de l'électrolyse, on observe la formation de dibrome et de cuivre ainsi que la consommation d'ions cuivre II et bromure. (donc, au cours du temps, $[\text{Br}_2]$ augmente et $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{Br}^-]$ diminuent).

Le quotient de réaction Q_r ($Q_r = \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2 \cdot [\text{Cu}^{2+}]}$) augmente et s'éloigne de la constante de réaction K .



II) Quantité de matière et quantité d'électrons transférés.

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt , le système est traversé par la quantité d'électricité Q :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

Avec Q en coulomb (C), I en ampère (A), et Δt en seconde (s)

Cette quantité d'électricité Q est également liée à la quantité de matière d'électrons échangés :

$$Q = n(e) \cdot F$$

Où F désigne le faraday, $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Application : On considère l'électrolyse précédente : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Br}^{-}_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Br}_{2(\text{aq})}$

Quelle a été la masse de cuivre formée pendant 5 minutes de fonctionnement avec $I=2\text{mA}$? (on donne $M(\text{Cu})=63,5\text{g/mol}$)

Quantité de matière d'électrons échangés : $n(e) = \frac{I \cdot \Delta t}{F} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \times 5 \times 60}{96500} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{mol}$

D'après la demi équation $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$, il se forme deux fois moins d'atomes de cuivre qu'il n'y a d'électrons échangés, d'où $n_{\text{formés}}(\text{Cu}) = \frac{n(e)}{2} = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{mol}$

Soit une masse : $m_{\text{formés}}(\text{Cu}) = n_{\text{formés}}(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 3,1 \cdot 10^{-6} \times 63,5 \cong 2 \cdot 10^{-4} \text{g}$ soit environ 0,2mg

III) Applications de l'électrolyse.

1) Purification des métaux.

L'électrolyse peut servir à purifier des métaux. On utilise le métal impur à l'anode et on récupère à la cathode du métal pur. C'est le procédé à « anode soluble ».

Exemple : Pour préparer du cuivre pur, on réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec une anode en cuivre impur et une cathode en graphite.

A l'anode, les impuretés ne sont pas oxydées et tombent au fond de la cuve mais le cuivre est oxydé en ions Cu^{2+} : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2e^{-}$

A la cathode, seuls les ions cuivre II Cu^{2+} sont réduits et du cuivre métallique Cu est récupéré sur l'électrode de graphite : $\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$

L'équation de la réaction d'électrolyse s'écrit : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} = \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})}$

2) Accumulateur au plomb.

Les « batteries » utilisées dans les automobiles sont des accumulateurs au plomb.

Un accumulateur au plomb est constitué de deux électrodes en plomb qui trempent dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ($2\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-}$) à environ 6mol/L et de sulfate de plomb ($\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). L'une des électrodes est recouverte de dioxyde de plomb PbO_2 .

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ et PbSO_4/Pb .

Lors de la charge : $2\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{Pb}_{(\text{s})} + 2\text{SO}_{4^{2-}(\text{aq})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$

Lors de la décharge : $\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{Pb}_{(\text{s})} + 2\text{SO}_{4^{2-}(\text{aq})} + 4\text{H}^{+}_{(\text{aq})} = 2\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

L'accumulateur au plomb fonctionne en générateur (il se décharge) lors du démarrage. Il est alors équivalent à une pile : le système se rapproche de l'équilibre.

Lorsque la voiture roule, l'accumulateur au plomb subit une électrolyse (le générateur étant l'alternateur) : le système s'éloigne de l'équilibre.