

Electrolyse

I- Rappel du cours

• Transformation spontanée :

➤ Une transformation est dite spontanée si elle se produit sans intervention d'agent extérieur. Dès que les réactifs sont mis en présence la réaction se déclenche.

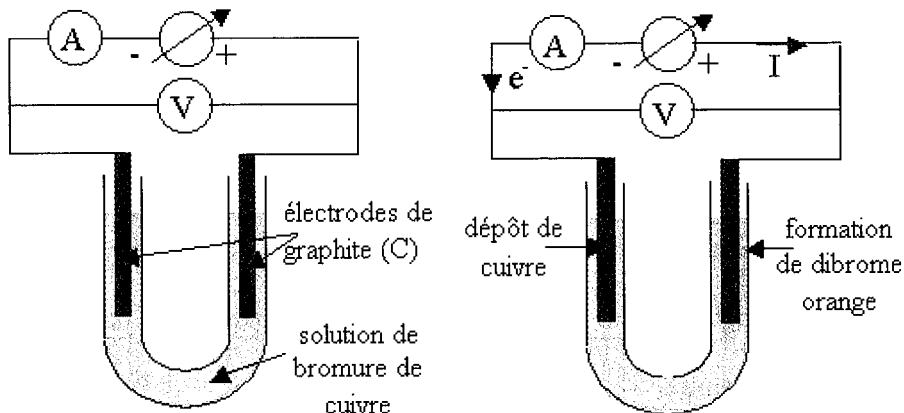
➤ Exemple : Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse : $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$

• Transformation imposée : l'électrolyse

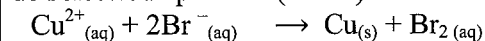
➤ Lorsqu'un générateur fournit suffisamment d'énergie électrique à un système chimique, il peut le forcer à évoluer dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

➤ Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'énergie grâce à un générateur.

➤ Exemple : On impose une tension à une solution de bromure de cuivre à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un tube en U :



Lorsque la tension appliquée est trop faible ($U < 1,2\text{V}$) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à $1,2\text{V}$, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).



C'est la réaction inverse de celle correspondant à l'évolution spontanée.

• L'électrolyse :

➤ L'électrolyse est une transformation forcée, due à la circulation du courant imposé par un générateur, le système évoluant en sens inverse de celui de la transformation spontanée.

- ✓ L'**électrode** où se produit l'**oxydation** est appelée **anode** (où entre le courant).
- ✓ L'**électrode** où se produit la **réduction** est appelée **cathode** (le courant en sort).
- ✓ L'oxydation est anodique et la réduction est cathodique. (pour un électrolyseur et une pile).
- La quantité de matière $n(A)$ d'une substance A formée ou consommée respectivement par la réduction à la cathode ou par l'oxydation à l'anode est proportionnelle à la quantité d'électricité Q mise en jeu par l'électrolyse : $n(A) = \frac{Q}{nF}$ ou n est le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday. ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$).
- Ils existent deux types d'électrolyse :
 - ✓ Electrolyse à anode soluble : le métal se dissout et ses ions métalliques en solutions se déposent sur la cathode.
 - ✓ Electrolyse à électrodes inattaquables.
- **Applications de l'électrolyse :**
 - **Préparation de métaux et des non-métaux :**
L'électrolyse est utilisée dans l'industrie chimique pour préparer ou purifier des métaux. :
 - ✓ Le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes.
 - ✓ Le cuivre est purifié par électrolyse.
 - Préparation de substances non métalliques :**
Le dichlore et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).
 - Protection et reproduction d'objet :**
On peut déposer une couche de métal sur un objet conducteur par électrolyse d'une solution électrolytique contenant les cations du métal, l'objet sert de cathode.
La galvanoplastie permet de reproduire un objet, la galvanostégie permet de le protéger.
- **Les accumulateurs :**
 - Un accumulateur peut fonctionner spontanément en générateur (pile) et aussi en sens inverse pour se recharger :
 - ✓ Branché à un circuit, il fournit spontanément de l'électricité, il se décharge : il joue le rôle d'une pile.
 - ✓ En le branchant aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent, le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée, il se charge : il joue le rôle d'un électrolyseur.
 - L'accumulateur au plomb :
 - ✓ Il est constitué de 2 électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.
 - ✓ Les couples redox mis en jeu sont : PbO_2/Pb et PbSO_4/Pb

✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur

(lors de la décharge) :

- A la cathode : $\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- A l'anode : $\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{e}^-$

- Bilan : $\text{PbO}_{2(s)} + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Pb}_{(s)} \rightarrow 2 \text{PbSO}_{4(s)} + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 2V. Dans une batterie de voiture de 12 V, on en associe 6 en série.

➤ L'accumulateur cadmium-nickel:

✓ Les couples redox mis en jeu sont : M/MH et NiOOH/ Ni(OH)₂ . M est l'alliage à base de lanthane et de nickel.

✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur

(lors de la décharge) :

- A la cathode : $\text{NiOOH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

- A l'anode : $\text{MH} + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

- Bilan : $\text{NiOOH}_{(s)} + \text{MH} \rightarrow \text{M}_{(s)} + \text{Ni(OH)}_2$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 1,2V.

➤ L'accumulateur nickel- métal hydrure:

✓ Les couples redox mis en jeu sont : Cd(OH)₂/Cd et NiOOH/ Ni(OH)₂

✓ Equations aux électrodes et bilan électrochimique en fonctionnement en générateur

(lors de la décharge) :

- A la cathode : $\text{NiOOH}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

- A l'anode : $\text{Cd}_{(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cd(OH)}_2(s) + 2 \text{e}^-$

- Bilan : $2 \text{NiOOH}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cd}_{(s)} \rightarrow \text{Cd(OH)}_2(s) + 2\text{Ni(OH)}_2$

✓ Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

✓ La f.é.m est de l'ordre de 1,2V.