

Cette séquence s'appuie sur la notion d'**équilibres redox** (T^{le}STL.C2D08) et de **piles** (T^{le}STL.PCM)

Objectifs :

- Donner le principe d'une électrolyse.
- Représenter un électrolyseur en précisant la polarité, le nom de chaque électrode, le sens de déplacement des électrons, du courant.
- Prévoir les réactions se déroulant aux électrodes et écrire les équations correspondantes, les couples redox impliqués étant connus.
- Calculer le rendement faradique d'une électrolyse.
- Citer quelques applications courantes des électrolyses et montrer que certaines permettent le recyclage de matériaux.
- Réaliser expérimentalement et interpréter des électrolyses, dont celle de l'eau.
- Réaliser une électrolyse à anode soluble et calculer son rendement.

1. Transformation redox spontanée

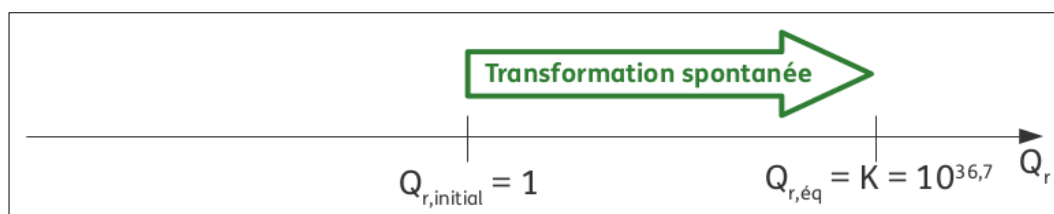
- On étudie l'équilibre redox : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ au cours duquel 2 électrons sont échangés.

La constante de cet équilibre vaut $K = 10^{\frac{n}{0,06} \times (E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}))}$ soit $K = 10^{\frac{2}{0,06} \times (0,34 - (-0,76))}$ et $K = 10^{36,7}$.

Cet équilibre est donc extrêmement favorable aux produits.

- Le quotient de réaction pour un état quelconque de ce système est $Q_r = \frac{a(\text{Cu}_{(\text{s})}) \times [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] \times a(\text{Zn}_{(\text{s})})} = \frac{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]}$ où « a » désigne l'activité de l'espèce chimique, qui vaut 1 dans le cas des solides.

Partant d'un système hors équilibre, où les quatre espèces sont présentes et où $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}] = [\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}]$, alors $Q_r = 1$ va évoluer spontanément pour valoir $10^{36,7}$: la réaction a lieu dans le sens direct.



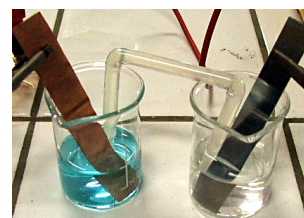
- Cet échange spontané d'électrons se fait directement lorsque les réactifs sont en contact, par exemple en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre.

↳ Dans ce cas, le système chimique libère de l'énergie sous forme de transfert thermique.



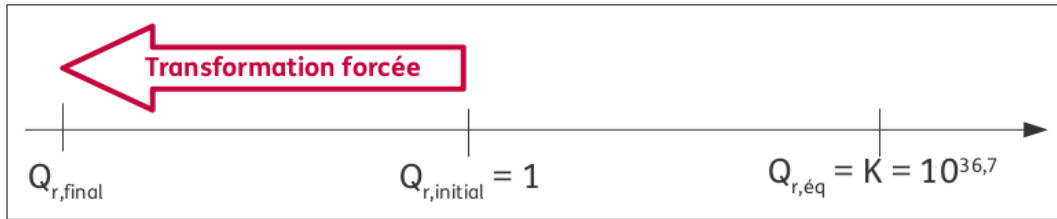
- Mais cet échange spontané peut également se faire en détournant les électrons dans un circuit électrique, l'association des deux électrodes constituant alors une pile, ici une pile Daniell.

↳ Dans ce cas, le système chimique libère de l'énergie sous forme d'énergie électrique.



2.1. Transformation redox forcée

- On appelle transformations chimique forcée, une transformation qui a lieu dans le sens opposé au sens spontané. Ceci nécessite un apport d'énergie extérieur qui se fait sous forme d'énergie électrique.



↳ Au lieu de se rapprocher spontanément de l'équilibre, le système chimique en est encore plus éloigné. La réaction $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{Zn}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)} + \text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ a lieu dans le sens indirect.

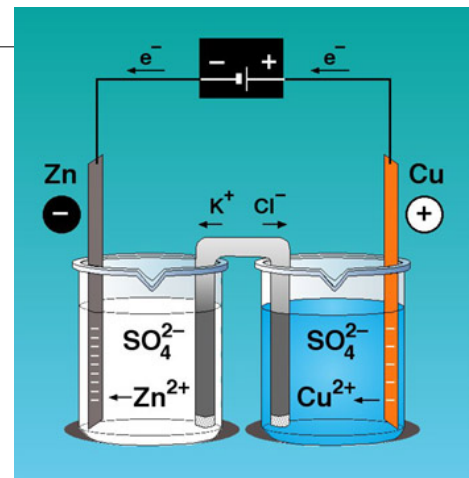
2.2. L'électrolyseur

- Pour forcer la transformation à se faire dans le sens inverse du sens spontané, un générateur extérieur impose le sens du courant, c'est à dire le sens de circulation des électrons.

Ce générateur force les électrons à circuler depuis l'électrode \oplus de ce qui serait une pile vers l'électrode \ominus de ce qui serait une pile. Il « aspire » les électrons d'un côté pour les « injecter » de l'autre.

↳ L'Oxydation a donc lieu à l'électrode reliée au pôle \oplus du générateur : $\text{Cu}_{(s)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$. Il s'agit de l'Anode.

↳ La Réduction se déroule à l'électrode reliée au pôle \ominus du générateur : $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Zn}_{(s)}$. Il s'agit de la Cathode.



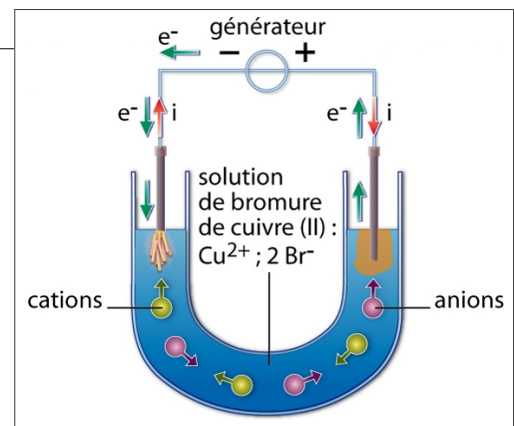
- La transformation s'arrête dès que le générateur est stoppé : l'état final ne dépend que de la durée de l'électrolyse.

3. Quantité de matière d'électrons échangés

- Lors d'une électrolyse, la transformation chimique recherchée se déroule sur l'une des électrodes. Le bilan de cette transformation est donc une demi équation redox qui fait intervenir des électrons.

Si l'on souhaite produire du cuivre par électrolyse d'une solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Br}^-$) c'est la réduction cathodique qui est visée : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)}$

Pour faire le bilan en quantité de matière, il faut donc déterminer le nombre de moles d'électrons échangés.



- Par définition de l'intensité du courant électrique, la quantité d'électricité ΔQ traversant un électrolyseur est donnée par la relation :

$$\Delta Q = I \times \Delta t$$

avec ΔQ en coulomb (C) Δt durée de l'électrolyse en seconde (s) et I intensité du courant en ampère (A)

- Par ailleurs, une mole d'électrons comporte N_A (Nombre d'Avogadro) électrons, portant chacun une charge électrique $-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

↳ La charge électrique d'une mole d'électrons s'appelle le Faraday, et vaut :

$$F = N_A \times e = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

↳ La quantité d'électricité échangée lors d'une électrolyse est alors :

$$\Delta Q = n(e^-) \times F$$

avec ΔQ en coulomb (C) $n(e^-)$ la quantité de matière d'électrons (mol.) et F la constante de Faraday.

Lors d'une électrolyse, si le générateur débite un courant d'intensité constante $I(A)$ pendant une durée Δt (s) le nombre de mole d'électrons échangés est :

$$n(e^-) = \frac{I \times \Delta t}{F} \text{ avec } F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

• Cette relation permet de calculer la quantité de matière d'électrons échangés puis d'en déduire l'avancement de la réaction et les quantités de matière théoriques de produits formés.

4. Rendement faradique

• Pour déterminer l'efficacité de l'électrolyse on peut déterminer le rendement. Il s'agit du rapport de la masse de produit obtenue expérimentalement sur la masse de produit obtenue théoriquement (calculée à l'aide du bilan de matière)

Le rendement d'une cellule électrolytique est le rapport de la quantité de matière réellement produite à la quantité de matière pouvant être produite théoriquement :

$$r = \frac{n_{\text{obtenue expérimentalement}}}{n_{\text{théorique}}}$$

5. Applications

• Il est possible de réaliser des synthèses, produire des métaux, de stocker de l'énergie mais aussi de traiter des polluant par des méthodes d'électrolyses.

↳ Préparation et purification des métaux, notamment l'aluminium :

L'alumine est dissoute dans un bain fluoré d'électrolytes entre 950 °C et 1000 °C suivant la réaction $Al_2O_{3(s)} = 2 Al^{3+}_{(aq)} + 3 O^{2-}_{(aq)}$. Puis, la réduction cathodique forme : $Al^{3+}_{(aq)} + 3 e^- = Al_{(s)}$

↳ L'électrolyse d'une solution de sel saturée permet, selon les conditions choisies, la synthèse de l'eau de Javel, de la soude ou du dichlore.

↳ Stockage d'énergie dans des accumulateurs, tels les batteries de smartphones.

↳ Élimination des cations des métaux lourds dans les déchets industriels.