BURHAN

Transformations forcées : l'électrolyse

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-forcees-electrolyse/cours

Chapitre	Semestre
Transformations forcées : l'électrolyse	Semestre 2

Sens spontané et sens forcé d'une réaction

Le cuivre attaqué par le dibrome

Devine : Ce que devient l'eau de dibrome

On plonge une lame de cuivre dans de l'eau de dibrome, de teinte orange. Une minute plus tard, la solution contient $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}010\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{Br^{-}}] = 0{,}020\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br_2}] = 0{,}040\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La réaction du cuivre avec le dibrome a pour constante $K = 1{,}2 \times 10^{25}$ à 25 °C. Que prévois-tu pour la suite ?

A. La teinte orange s'atténue et la solution bleuit

Juste.

Oui. À cet instant, $Q_r = 1{,}0 \times 10^{-4}$, donc $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct. Le dibrome est consommé et des ions cuivre(II), bleus, se forment.

B. La teinte orange fonce et du cuivre apparaît

Faux.

Ce serait le sens inverse. Avec $Q_r = 1{,}0 \times 10^{-4}$, très inférieur à K, le critère d'évolution spontanée impose le sens direct.

C. Rien ne change : le système est en équilibre

Faux.

Un système n'est en équilibre que si $Q_r = K$. Ici $Q_r = 1{,}0 \times 10^{-4}$, très loin de K.

Correction

À cet instant, toutes les espèces dissoutes de l'équation sont présentes, et le quotient de réaction se calcule :

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{0{,}010 \times 0{,}020^2}{0{,}040} \\ &= 1{,}0 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Comme $Q_r < K$, la réaction se poursuit spontanément dans le sens direct. La lame est attaquée et la teinte orange disparaît peu à peu.

Après quelques minutes, la teinte orange s'atténue. La solution prend une teinte bleu pâle : des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ se sont formés. La lame de cuivre est attaquée. Le système a évolué dans le sens direct de l'équation :

$$\mathrm{Cu_{(s)} + Br_{2(aq)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Br^{-}_{(aq)}}$$

Le quotient de réaction ne contient que les espèces dissoutes ; le cuivre solide en est exclu :

$$Q_r = \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{Br^{-}}]^2}{[\mathrm{Br_2}]}$$

Remarque : Le critère d'évolution spontanée en bref

Si $Q_r < K$, la réaction se fait seule dans le sens direct. Si $Q_r > K$, elle se fait seule dans le sens inverse. Le système n'évolue plus lorsque $Q_r = K$. Au cours d'une évolution spontanée, Q_r se rapproche donc de K.

Le même système relié à un générateur

On verse la solution obtenue, qui contient des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et $\mathrm{Br^{-}}$, dans une cuve. Deux électrodes de graphite y plongent. Elles sont reliées à un générateur de tension continue.

Dès que le courant passe, du cuivre rouge se dépose sur une électrode. Autour de l'autre, la solution redevient orange : du dibrome se forme. Le système évolue cette fois dans le sens inverse de l'équation. Seul, il ne prend jamais ce sens.

Définition : Transformation forcée

Un système chimique évolue **spontanément** dans le sens qui rapproche son quotient de réaction Q_r de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction.

Une **transformation forcée** est une transformation au cours de laquelle un apport d'énergie extérieur, électrique par exemple, fait évoluer le système dans le **sens inverse** de son sens d'évolution spontanée : son quotient de réaction Q_r **s'éloigne** de K. Elle cesse dès que cet apport d'énergie est interrompu.

Vérifie : Générateur débranché

Le cuivre déposé dans la cuve baigne dans une solution qui contient du dibrome. On débranche le générateur. Que se passe-t-il ensuite ?

A. Le dépôt de cuivre continue de grossir
Faux.
Sans générateur, rien n'impose plus le sens inverse. Le dépôt ne grossit plus.

B. Le dépôt est peu à peu attaqué par le dibrome
Juste.

Oui. La transformation forcée cesse. Le système reprend son sens spontané, qui consomme le cuivre et le dibrome.

C. Plus rien ne se passe dans la cuve

Faux.

Le système n'est pas en équilibre, puisque $Q_r < K$: il évolue encore, dans le sens spontané.

Correction

Une transformation forcée s'arrête avec l'apport d'énergie. Le système vérifie $Q_r < K$: il évolue alors spontanément dans le sens direct, et le cuivre déposé réagit avec le dibrome.

Exemple : Deux sens pour une même équation

Situation	Sens de l'équation	Évolution de Q_r
lame de cuivre dans l'eau de dibrome	direct, spontané	se rapproche de K
cuve reliée au générateur	inverse, forcé	s'éloigne de K

Le même système peut donc évoluer dans les deux sens. Le sens direct se fait seul. Le sens inverse demande un apport d'énergie électrique.

À toi : Prévoir le sens d'évolution d'un mélange

Un bécher contient une lame de cuivre et une solution où $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}050\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}10\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br_2}] = 2{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Calcule Q_r, puis indique le sens d'évolution spontanée, sachant que $K = 1{,}2\times10^{25}$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Écris Q_r avec les seules espèces dissoutes.

Indice 2

La concentration des ions bromure figure au carré, comme leur nombre stœchiométrique.

Indice 3

Point délicat : le cuivre solide n'apparaît pas dans Q_r.

Réponse

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{Br^-}]^2}{[\mathrm{Br_2}]} \\ &= \frac{0{,}050\times0{,}10^2}{2{,}0\times10^{-3}} \\ &= 0{,}25 \end{aligned}$$

Conclusion. $Q_r = 0{,}25$ est très inférieur à K : le système évolue spontanément dans le sens direct. Le cuivre est attaqué et le dibrome consommé.

L'électrolyse, une transformation forcée par un générateur

Électrolyse du bromure de cuivre(II)

Devine : Évolution du quotient de réaction dans la cuve

Pendant l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre(II), du cuivre se dépose et du dibrome se forme. Comment évolue le quotient de réaction Q_r de l'équation écrite dans le sens spontané ?

A. Il augmente et se rapproche de K

Faux.
Ce serait une évolution spontanée. Or le dibrome, au dénominateur, augmente, et les ions, au numérateur, diminuent.

B. Il reste constant pendant l'électrolyse

Faux.
Les trois concentrations changent pendant l'électrolyse, et toutes font varier Q_r dans le même sens.

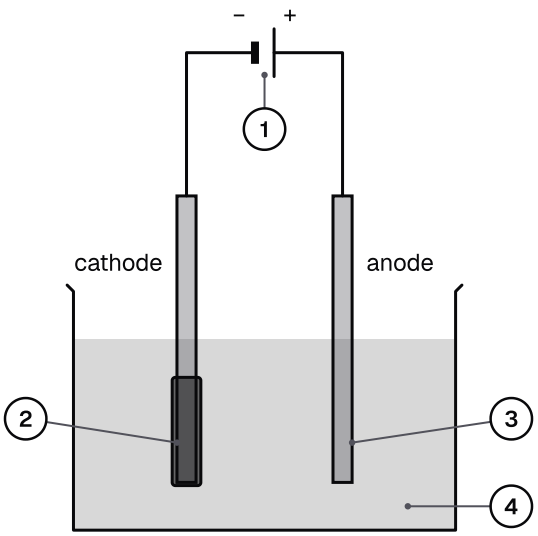
C. Il diminue et s'éloigne de K

Juste.
Oui. Le numérateur diminue et le dénominateur augmente : Q_r baisse alors qu'il était déjà inférieur à K.

Correction
Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et $\mathrm{Br^-}$ sont consommés, le dibrome est formé. Q_r diminue : il s'éloigne de K, ce qu'aucune évolution spontanée ne fait.

On électrolyse une solution de bromure de cuivre(II) $(\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{Br^-})$ entre deux électrodes de graphite. Les électrodes reliées aux bornes positive et négative du générateur seront nommées dans la partie suivante.

Du cuivre se dépose sur l'électrode reliée à la borne négative. Près de l'électrode reliée à la borne positive, la solution devient orange : du dibrome s'y forme et reste dissous.



Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre(II) : dépôt de cuivre à la cathode. Le dibrome formé en solution près de l'anode n'est pas dessiné.

1 : générateur de tension continue

2 : électrode de graphite

3 : électrode de graphite

4 : solution de bromure de cuivre(II) $(\mathrm{Cu^{2+}} + 2\,\mathrm{Br^-})$

Exemple : Calcul du quotient au premier instant étudié

La solution contenait au départ $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}400\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, sans dibrome. Le dénominateur de Q_r est alors nul : on ne compare pas Q_r à K à cet instant.

À l'instant t_1, l'électrolyse a formé du dibrome : $[\mathrm{Br_2}] = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Il reste $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}180\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}360\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{[\mathrm{Cu^{2+}}]\,[\mathrm{Br^-}]^2}{[\mathrm{Br_2}]} \\ &= \frac{0{,}180 \times 0{,}360^2}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 1{,}2 \end{aligned}$$

À t_1, $Q_r = 1{,}2$, très inférieur à $K = 1{,}2 \times 10^{25}$.

Pourquoi l'électrolyse est forcée

Pourquoi est-ce vrai ? À l'instant t_1, le système vérifie $Q_r < K$: seul, il évoluerait dans le sens direct. Or le générateur lui fait suivre le sens inverse, qui fait baisser Q_r. L'énoncé suivant en tire la conclusion.

Propriété : L'électrolyse, transformation forcée

Une **électrolyse** est une transformation chimique provoquée par le passage d'un courant électrique imposé par un générateur de tension continue entre deux électrodes plongées dans une solution contenant des ions.

On écrit l'équation de la réaction dans le sens d'évolution spontanée du système, de constante d'équilibre K, le système vérifiant $Q_r < K$. L'électrolyse forme les réactifs de cette équation et consomme ses produits : Q_r **diminue** et s'éloigne de K. Une électrolyse est donc une **transformation forcée** ; elle cesse lorsque le générateur est déconnecté.

Démonstration

Étape 1. Par le critère d'évolution spontanée, un système qui vérifie $Q_r < K$ évolue spontanément dans le sens direct de l'équation, ce qui fait **croître** Q_r jusqu'à K.

Étape 2. Pendant l'électrolyse, les espèces formées aux électrodes sont les réactifs de cette équation et les espèces consommées en sont les produits : l'avancement de la réaction écrite diminue. Les concentrations des produits, au numérateur de Q_r, diminuent ; celles des réactifs, au dénominateur, augmentent : Q_r **diminue**.

Étape 3. Comme $Q_r < K$ et que Q_r diminue, l'écart entre Q_r et K augmente : le système évolue dans le sens inverse de son sens spontané. Par la définition de la transformation forcée, l'électrolyse en est une. Sans générateur, plus rien n'impose ce sens : la transformation forcée s'arrête.

À retenir : Ce que le générateur fait au quotient de réaction

Le générateur forme les réactifs de l'équation spontanée et consomme ses produits. Q_r, déjà inférieur à K, diminue encore : l'écart à l'équilibre grandit. La recharge d'un accumulateur est aussi une transformation forcée, imposée par le chargeur.

Vérifie : Comparer sans calcul deux quotients successifs

À l'instant t_2, plus tard, $[\mathrm{Br_2}] = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Sans calcul, comment Q_r se compare-t-il à sa valeur $1{,}2$ de l'instant t_1 ?

A. Il est plus petit qu'à t_1

Juste.

Oui. Plus de dibrome au dénominateur, moins d'ions au numérateur : Q_r a encore diminué.

B. Il est plus grand qu'à t_1

Faux.

Il faudrait que l'électrolyse forme des ions ; elle en consomme.

C. Il est égal à sa valeur à t_1

Faux.

Les concentrations ont changé entre t_1 et t_2 ; Q_r aussi.

Correction

Entre t_1 et t_2, l'électrolyse a consommé des ions et formé du dibrome. Le quotient de réaction a donc diminué : la transformation reste forcée.

Exemple : Concentrations et quotient au deuxième instant

À l'instant t_2, le dibrome formé atteint $4{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Former une mole de dibrome consomme une mole d'ions cuivre(II) et deux moles d'ions bromure. Il reste $[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}160\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}320\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{0{,}160 \times 0{,}320^2}{4{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 0{,}41 \end{aligned}$$

De $1{,}2$ à $0{,}41$, Q_r s'éloigne encore de K : l'électrolyse est bien une transformation forcée.

Démarche de preuve et sens du bilan

Méthode : Prouver qu'une électrolyse est forcée

1. **Équation spontanée.** Écris la réaction dans le sens où elle se fait seule et relève K.
2. **Quotient à un instant choisi.** Calcule Q_r quand les espèces formées par l'électrolyse sont déjà là ; vérifie que $Q_r < K$.
3. **Effet du générateur.** Repère les espèces qu'il forme et celles qu'il consomme : Q_r baisse.
4. **Conclusion.** Q_r s'éloigne de K : la transformation est forcée.

Attention : Sens d'écriture du bilan d'une électrolyse

✗ « Dans la cuve, le cuivre et le dibrome réagissent pour donner les ions. »

✓ Dans la cuve, ce sont les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ et $\mathrm{Br^-}$ qui disparaissent. Le bilan de l'électrolyse s'écrit dans le sens que fixe le générateur, avec une seule flèche :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Br^-_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{Cu_{(s)}} + \mathrm{Br_{2(aq)}}$$

L'équation spontanée, avec la double flèche, sert seulement au calcul de Q_r et à sa comparaison avec K.

À toi : Prévoir le quotient au troisième instant

Plus tard encore, à l'instant t_3, la cuve contient $[\mathrm{Br_2}] = 5{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Calcule $[\mathrm{Cu^{2+}}]$, $[\mathrm{Br^-}]$, puis Q_r, et conclus. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Pars des concentrations initiales, $0{,}200$ et $0{,}400\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.
Indice 2
Former une mole de dibrome consomme deux moles d'ions bromure.
Indice 3
Point délicat : compare Q_r à sa valeur précédente, pas seulement à K.

Réponse
$[\mathrm{Cu^{2+}}] = 0{,}200 - 0{,}050 = 0{,}150\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $[\mathrm{Br^-}] = 0{,}400 - 0{,}100 = 0{,}300\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$$\begin{aligned} Q_r &= \frac{0{,}150 \times 0{,}300^2}{5{,}0 \times 10^{-2}} \\ &= 0{,}27 \end{aligned}$$

Conclusion. Q_r passe de $0{,}41$ à $0{,}27$ et reste très inférieur à K. Il continue de s'éloigner de K : la transformation reste forcée.

Anode, cathode et polarité d'un électrolyseur

Électrolyse du chlorure de cuivre(II)

Devine : Électrode du dépôt de cuivre

On électrolyse une solution de chlorure de cuivre(II) entre deux électrodes de graphite. Le dépôt de cuivre est une réduction : les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ gagnent des électrons. Sur quelle électrode le cuivre se dépose-t-il ?

A. Sur l'électrode reliée à la borne positive
Faux.
La borne positive reçoit les électrons du circuit : son électrode en perd. Une réduction ne s'y produit pas.

B. Sur l'électrode reliée à la borne négative
Juste.
Oui. Les électrons arrivent par la borne négative : les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ les captent sur cette électrode.

C. Sur les deux électrodes à la fois
Faux.
Les deux électrodes ne jouent pas le même rôle : l'une reçoit des électrons du circuit, l'autre lui en cède.

Correction

> La borne négative du générateur envoie des électrons vers l'électrode qui lui est reliée. Les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ les captent sur cette électrode : le cuivre s'y dépose. L'expérience le confirme.

Un dépôt rouge de cuivre recouvre l'électrode reliée à la borne négative. Sur l'autre électrode, des bulles d'un gaz jaune-vert à l'odeur piquante se dégagent : du dichlore. Les ions chlorure y perdent des électrons ; c'est une oxydation :

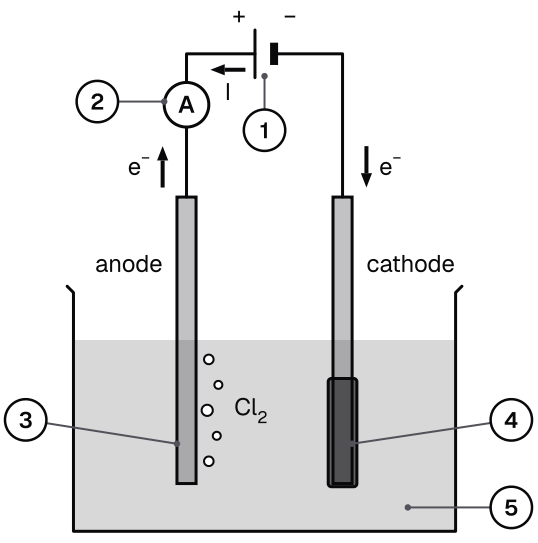
$$\mathrm{2\,Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2\,e^-}$$

Définition : Électrolyseur, anode et cathode

Un **électrolyseur** est formé d'une cuve contenant une solution ionique, dans laquelle plongent deux électrodes reliées aux bornes d'un générateur de tension continue.

- L'**anode** est l'électrode où se produit une **oxydation**.
- La **cathode** est l'électrode où se produit une **réduction**.

Ces noms désignent la nature de la réaction à l'électrode, dans un électrolyseur comme dans une pile.



Électrolyse d'une solution de chlorure de cuivre(II) : dichlore à l'anode, dépôt de cuivre à la cathode, sens des électrons et du courant.

1 : générateur de tension continue
2 : ampèremètre
3 : électrode de graphite
4 : électrode de graphite
5 : solution de chlorure de cuivre(II) $(\mathrm{Cu^{2+} + 2\,Cl^-})$

Polarité et sens des porteurs

Pourquoi est-ce vrai ? Sur la figure, l'oxydation des ions chlorure libère des électrons dans l'anode. La réduction des ions cuivre(II) en consomme à la cathode. Le générateur doit donc prendre les électrons d'un côté et les rendre de l'autre. L'énoncé suivant en déduit la polarité.

Propriété : Polarité et sens des porteurs dans un électrolyseur

Dans un électrolyseur :

- l'**anode** est l'électrode reliée à la **borne positive** du générateur, la **cathode** l'électrode reliée à sa **borne négative** ;
- dans les fils, les électrons vont de l'anode vers la borne positive et de la borne négative vers la cathode ; le courant sort du générateur par sa borne positive ;
- dans la solution, le courant est porté par les ions : les **cations** se déplacent vers la cathode, les **anions** vers l'anode.

Démonstration

Étape 1. Par la définition de l'anode, une oxydation s'y produit : elle libère des électrons, qui quittent l'électrode par le fil qui la relie au générateur.

Étape 2. Par la définition de la cathode, une réduction s'y produit : elle consomme des électrons, qui arrivent par le fil qui la relie au générateur.

Étape 3. Un générateur reçoit les électrons par sa borne positive et les renvoie par sa borne négative ; par le sens conventionnel du courant, opposé à celui des électrons, le courant sort par la borne positive. L'anode, d'où partent les électrons, est donc reliée à la borne positive ; la cathode, où ils arrivent, à la borne négative.

Étape 4. Le circuit est fermé par la solution, où le courant va de l'anode vers la cathode. Les cations se déplacent dans le sens du courant, donc vers la cathode ; les anions en sens inverse, donc vers l'anode.

À retenir : Ce qui relie l'anode à la borne positive

Les électrons quittent l'anode, siège de l'oxydation, et rejoignent la borne positive. Ils repartent de la borne négative jusqu'à la cathode. Dans la solution, le courant circule de l'anode à la cathode ; les cations le suivent, les anions remontent en sens inverse.

Vérifie : Migration des ions chlorure

Dans la cuve de la figure, vers quelle électrode les ions chlorure $\mathrm{Cl^-}$ se déplacent-ils ?

A. Vers la cathode, à droite

Faux.
Ce sont les cations, comme $\mathrm{Cu^{2+}}$, qui vont vers la cathode, dans le sens du courant.

B. Ils restent sur place

Faux.
Dans la cuve, ce sont les ions qui transportent le courant : cations et anions se déplacent en sens opposés.

C. Vers l'anode, à gauche

Juste.
Oui. Les anions se déplacent en sens inverse du courant dans la solution, donc vers l'anode, où ils sont oxydés.

Correction
Le courant traverse la solution de l'anode vers la cathode. Les anions $\mathrm{Cl^-}$ vont dans le sens opposé : ils migrent vers l'anode, à gauche.

Exemple **: Polarité de l'électrolyseur au chlorure de cuivre(II)**

- **Anode** : électrode de gauche, reliée à la borne positive ; les ions chlorure y sont oxydés en dichlore.
- **Cathode** : électrode de droite, reliée à la borne négative ; les ions cuivre(II) y sont réduits en cuivre.
- **Électrons** : ils partent de l'anode vers la borne positive ; d'autres arrivent de la borne négative à la cathode.
- **Courant** : il sort par la borne positive et traverse la solution de l'anode vers la cathode.
- **Ions** : $\mathrm{Cu^{2+}}$ vers la cathode, $\mathrm{Cl^-}$ vers l'anode.

Repérer les électrodes sans se tromper

Méthode **: Repérer anode et cathode d'après le générateur**

1. **Borne positive.** Trouve sur le schéma la borne positive, ou bien le sens du courant à la sortie du générateur.
2. **Anode.** L'électrode reliée à cette borne est l'anode : écris-y une oxydation.
3. **Cathode.** L'électrode reliée à la borne négative est la cathode : écris-y une réduction.
4. **Contrôle.** Un dépôt métallique ou un dégagement de dihydrogène désigne la cathode.

Attention : Anode d'une pile, anode d'un électrolyseur

Rappel : dans une pile, l'anode est le siège de l'oxydation et forme le pôle négatif.

✗ « L'anode est toujours l'électrode négative. »

✓ Dans un électrolyseur, c'est à la borne positive du générateur que l'anode est reliée. Le signe change d'un dispositif à l'autre ; la définition reste : l'anode est l'électrode de l'oxydation.

À toi : Inverser les bornes du générateur

On reprend l'électrolyse du chlorure de cuivre(II) de la figure, en permutant les deux fils branchés sur le générateur. Indique où se forment désormais le cuivre et le dichlore, et le nouveau sens du courant dans la solution. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Repère d'abord l'électrode maintenant reliée à la borne positive.
Indice 2
Cette électrode devient l'anode : quelle espèce y est oxydée ?
Indice 3
Point délicat : les noms anode et cathode suivent la borne, pas la place de l'électrode.

Réponse
L'électrode de droite est maintenant reliée à la borne positive : c'est l'anode, où se dégage le dichlore. L'électrode de gauche devient la cathode : le cuivre s'y dépose.

Conclusion. Dans la solution, le courant va désormais de droite à gauche, de la nouvelle anode vers la nouvelle cathode.

Écrire les équations aux électrodes et le bilan d'une électrolyse

L'eau réagit aux électrodes

Devine : Le gaz qui détone à la cathode

On électrolyse une solution de sulfate de sodium $(2\,\mathrm{Na^+} + \mathrm{SO_4^{2-}})$ entre deux électrodes de graphite. À la cathode, un gaz se dégage ; recueilli dans un tube, il détone à l'approche d'une flamme. Quelle espèce a été réduite ?

A. Les ions sodium $\mathrm{Na^+}$

Faux.
Leur réduction donnerait du sodium métallique, qu'on n'observe pas. Le gaz qui détone est du dihydrogène.

B. Les molécules d'eau $\mathrm{H_2O}$

Juste.

Oui. Le gaz qui détone est du dihydrogène : l'eau, présente en grande quantité, est réduite à la cathode.

C. Les ions sulfate $\mathrm{SO_4^{2-}}$

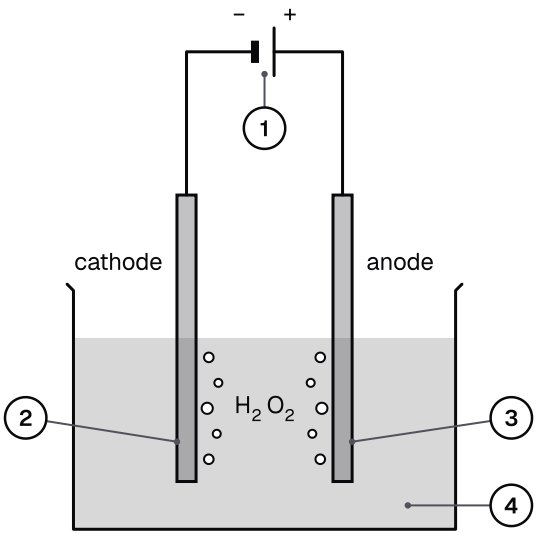
Faux.

Ces anions migrent vers l'anode, et ils ne contiennent pas d'hydrogène, l'élément du gaz observé.

Correction

Le test de la flamme identifie le dihydrogène. Ses atomes d'hydrogène viennent de l'eau : c'est l'eau qui est réduite à la cathode. Les ions sodium restent en solution.

Quelques gouttes de bleu de bromothymol, vert dans la solution neutre, complètent l'observation. Autour de la cathode, la solution bleuit : des ions hydroxyde $\mathrm{HO^-}$ s'y forment. Autour de l'anode, elle jaunit : des ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$ s'y forment. Un gaz qui ravive une bûchette incandescente s'y dégage aussi : du dioxygène.



Électrolyse d'une solution de sulfate de sodium : dihydrogène à la cathode, dioxygène à l'anode.

1 : générateur de tension continue

2 : électrode de graphite

3 : électrode de graphite

4 : solution de sulfate de sodium et bleu de bromothymol $(2\,\mathrm{Na^+} + \mathrm{SO_4^{2-}})$

Définition : Équations aux électrodes et équation bilan d'une électrolyse

La transformation qui a lieu à chaque électrode s'écrit par une **demi-équation avec la double flèche** : à l'anode, celle d'une oxydation, écrite dans le sens de la perte d'électrons ; à la cathode, celle d'une réduction, écrite dans le sens du gain d'électrons.

L'**équation bilan** s'obtient en ajoutant les deux demi-équations multipliées pour échanger le même nombre z d'électrons ; elle s'écrit **avec une seule flèche**, dans le sens imposé par le générateur, sans électron.

Peuvent réagir : les ions de la solution, le métal de l'anode, et l'eau, réduite en dihydrogène à la cathode ou oxydée en dioxygène à l'anode :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

$$6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{O_{2(g)}} + 4\,\mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + 4\,\mathrm{e^-}$$

La réaction qui a effectivement lieu à une électrode est identifiée par l'observation de ses produits (dépôt, gaz, coloration).

Du couple de l'eau au bilan

Exemple : Équations de l'électrolyse du sulfate de sodium

Les produits observés désignent les deux couples de l'eau. À la cathode, l'eau est réduite :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

À l'anode, l'eau est oxydée :

$$6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{O_{2(g)}} + 4\,\mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + 4\,\mathrm{e^-}$$

On double la première pour échanger $z = 4$ électrons, puis on additionne :

$$10\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}} + 4\,\mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + 4\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

Les ions formés réagissent entre eux quand la solution se mélange, et redonnent de l'eau. Le bilan simplifié s'écrit :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_{2(g)}} + \mathrm{O_{2(g)}}$$

Vérifie : Électrons échangés dans le bilan de l'eau

Pour former deux moles de dihydrogène et une mole de dioxygène, quelle quantité d'électrons le générateur fait-il circuler ?

A. 2 moles d'électrons

Faux.

Deux moles d'électrons ne forment qu'une mole de dihydrogène. Pour deux moles de dihydrogène, la cathode en consomme quatre, autant que l'anode en libère pour une mole de dioxygène.

B. 6 moles d'électrons

Faux.

Le nombre 6 devant l'eau, à l'anode, ne compte pas les électrons : cette demi-équation en échange quatre.

C. 4 moles d'électrons

Juste.

Oui : $z = 4$. Il faut deux électrons par molécule de dihydrogène, et l'anode en libère quatre par molécule de dioxygène.

Correction

La demi-équation de l'anode libère 4 électrons par molécule de dioxygène. Celle de la cathode, doublée, en consomme 4 pour deux molécules de dihydrogène. Le bilan échange donc $z = 4$ électrons.

Attention : L'eau, réactif possible à chaque électrode

✗ « Les seuls réactifs d'une électrolyse sont les ions de la solution. »

✓ L'eau du solvant peut aussi réagir : à la cathode, elle donne du dihydrogène ; à l'anode, du dioxygène. Pour choisir la réaction à écrire, on observe les produits : gaz, dépôt, teinte d'un indicateur.

Sulfate de cuivre(II) entre électrodes de graphite

On électrolyse maintenant une solution de sulfate de cuivre(II) $(\mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}})$ entre deux électrodes de graphite. Un dépôt rouge de cuivre se forme à la cathode. À l'anode, des bulles de dioxygène se dégagent et la solution devient acide. Peu à peu, la teinte bleue pâlit : les ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ sont consommés.

Méthode : Écrire les équations d'une électrolyse en quatre gestes

1. **Produits observés.** Relève ce qui se forme à chaque électrode et le couple oxydant/réducteur en jeu.
2. **Demi-équations.** Oxydation à l'anode, réduction à la cathode, chacune avec la double flèche.
3. **Même nombre d'électrons.** Multiplie les demi-équations pour qu'elles échangent z électrons, puis additionne-les.

4. **Bilan.** Une seule flèche, dans le sens imposé, sans électron ; note z pour les calculs.

À toi : Bilan de l'électrolyse du sulfate de cuivre(II)

Écris les demi-équations aux électrodes de l'électrolyse du sulfate de cuivre(II) décrite ci-dessus, puis l'équation bilan et le nombre z d'électrons échangés. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
À la cathode, le dépôt rouge vient des ions cuivre(II).
Indice 2
À l'anode, le dioxygène et l'acidité viennent de l'eau.
Indice 3
Point délicat : la cathode doit échanger autant d'électrons que l'anode, quatre.

Réponse
Cathode :

$$\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Cu_{(s)}}$$

Anode :

$$6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{O_{2(g)}} + 4\,\mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + 4\,\mathrm{e^-}$$

La demi-équation de la cathode, multipliée par deux, s'ajoute à celle de l'anode :

$$2\,\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{Cu_{(s)}} + \mathrm{O_{2(g)}} + 4\,\mathrm{H_3O^+_{(aq)}}$$

Conclusion. Le bilan échange $z = 4$ électrons.

Schématiser le montage et conduire une électrolyse

Les parties du montage et leur rôle

Devine : Place de l'ampèremètre

Pour mesurer l'intensité du courant qui traverse la cuve d'électrolyse, comment brancher l'ampèremètre ?

A. En série, dans le circuit de la cuve
Juste.
Oui. Le courant qui traverse la cuve doit aussi traverser l'ampèremètre : il se branche en série.

B. En dérivation, aux bornes de la cuve

Faux.

En dérivation, on mesure une tension, avec un voltmètre. Un ampèremètre se place sur le trajet du courant.

C. En dérivation, aux bornes du générateur

Faux.

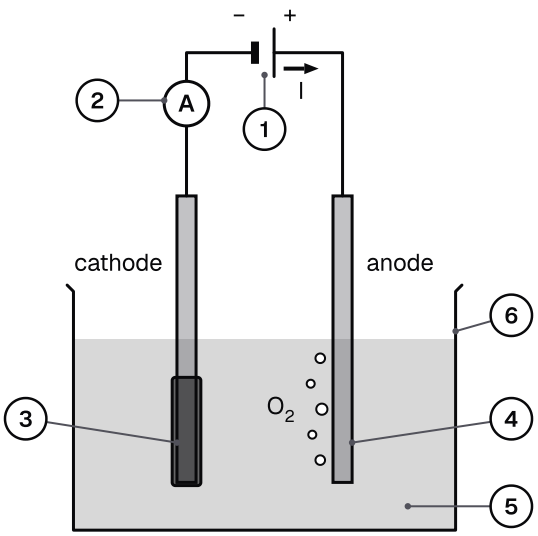
Ce branchement ne mesure pas l'intensité dans la cuve, et il met le générateur en court-circuit.

Correction

Un ampèremètre mesure l'intensité du courant qui le traverse. Placé en série avec la cuve, il est traversé par le même courant qu'elle.

Le montage du dépôt de cuivre en travaux pratiques comporte :

- un **générateur de tension continue réglable**, qui impose le courant et son sens ;
- un **ampèremètre** en série, qui mesure l'intensité I ;
- une **plaque de cuivre** reliée à la borne négative : la cathode, où le cuivre se dépose ;
- une **électrode de graphite** reliée à la borne positive : l'anode, où se dégage du dioxygène ;
- une **solution de sulfate de cuivre(II)**, qui apporte les ions et conduit le courant ;
- une **cuve**, qui contient la solution ;
- un **interrupteur**, qui ferme le circuit au début de la mesure de la durée.



Montage du dépôt de cuivre : parties numérotées, dépôt de cuivre à la cathode, dioxygène à l'anode.

1 : générateur de tension continue réglable

2 : ampèremètre

3 : plaque de cuivre pesée

4 : électrode de graphite

5 : solution de sulfate de cuivre(II) $(\mathrm{Cu^{2+}} + \mathrm{SO_4^{2-}})$

6 : cuve

Méthode : Dessiner un électrolyseur en quatre gestes

1. **Cuve et électrodes.** Trace la cuve remplie de solution et ses deux électrodes ; ajoute le générateur, bornes repérées.
2. **Mesure.** Ajoute l'ampèremètre en série et un interrupteur.
3. **Porteurs.** Fléchis le courant à la sortie de la borne positive, et les électrons en sens inverse dans les fils.
4. **Électrodes nommées.** Écris anode et cathode, et note le produit attendu sur chacune.

Protocole du dépôt de cuivre

À toi : Ordonner les étapes du dépôt de cuivre

Voici, dans le désordre, les étapes du dépôt de cuivre :

- A. peser la plaque sèche ;
- B. fermer l'interrupteur et lancer le chronomètre ;
- C. rincer et sécher la plaque, puis la peser ;

- D. décaper, rincer et sécher la plaque ;
- E. régler l'intensité choisie, lue sur l'ampèremètre, et garder cette intensité constante jusqu'à l'arrêt ;
- F. réaliser le montage, plaque reliée à la borne négative.

Propose l'ordre des étapes. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Une pesée n'a de sens que sur une plaque propre et sèche.
Indice 2
Le chronomètre démarre quand le courant commence à passer.
Indice 3
Point délicat : deux pesées encadrent l'électrolyse.

Réponse
Ordre : D, A, F, B, E, C.

On prépare et on pèse la plaque avant le montage. On lance le courant et le chronomètre ensemble, on règle aussitôt l'intensité puis on la garde constante pendant toute la durée, puis on pèse à nouveau la plaque.

Conclusion. La masse de cuivre déposée est la différence des deux pesées, $m_2 - m_1$.

Chaque geste du protocole a une raison.

- Le rinçage et le séchage avant chaque pesée évitent de peser de l'eau ou de la solution.
- L'intensité est réglée au début, par exemple à $0{,}400\ \mathrm{A}$, puis maintenue constante : sans cela, $Q = I \cdot \Delta t$ ne s'applique pas.
- Le chronométrage commence à la fermeture du circuit et s'arrête à son ouverture.
- Le dépôt est fragile : on le rince sans le frotter.

Sécurité au cours d'une électrolyse

Remarque **: Règles de sécurité de l'électrolyse**

- Porter des **gants** et des **lunettes** : la solution de sulfate de cuivre(II) est nocive et irritante.
- Travailler dans un **local aéré** : certaines électrolyses dégagent un gaz toxique, comme le dichlore.
- **Récupérer** les solutions usagées dans le bidon prévu. Elles ne sont **jamais jetées à l'évier** : les ions cuivre(II) sont toxiques pour les organismes aquatiques.
- Ouvrir l'interrupteur avant de toucher aux électrodes.

Vérifie : Fin de séance : la solution usagée

À la fin de la séance, que faire de la solution de sulfate de cuivre(II) qui reste dans la cuve ?

A. La jeter à l'évier avec beaucoup d'eau

Faux.

Diluer ne supprime pas les ions cuivre(II) : ils rejoindraient les eaux usées.

B. La laisser dans la cuve sans étiquette

Faux.

Une solution laissée sans étiquette est un danger pour la séance suivante.

C. La verser dans le bidon de récupération

Juste.

Oui. Les ions cuivre(II) polluent l'eau : la solution est récupérée, puis traitée.

Correction

Une solution d'ions cuivre(II) ne va jamais à l'évier. On la récupère dans le bidon prévu, dont le contenu sera traité.

Relier la quantité d'électricité à l'avancement d'une électrolyse

De la quantité d'électricité à l'avancement

Devine : Doubler la durée du dépôt

Pour le dépôt de cuivre, on garde la même intensité, mais l'électrolyse dure deux fois plus longtemps. Que devient la masse de cuivre déposée ?

A. Elle reste la même

Faux.

À intensité égale, plus la durée est longue, plus il passe d'électrons, et plus il se dépose de cuivre.

B. Elle double

Juste.

Oui. Deux fois plus de durée, c'est deux fois plus de charge, donc deux fois plus d'électrons et de cuivre.

C. Elle est multipliée par quatre

Faux.

La charge est proportionnelle à la durée, pas à son carré : la masse est multipliée par deux.

Correction

La quantité d'électricité $Q = I \cdot \Delta t$ double avec la durée. Chaque ion cuivre(II) réduit demande deux électrons : le nombre d'ions réduits double, et la masse de cuivre aussi.

Remarque : Quantité d'électricité et faraday, déjà connus

Pendant la durée Δt, un courant constant d'intensité I transporte la charge $Q = I \cdot \Delta t$. Elle est en coulombs si I est en ampères et Δt en secondes. Le faraday $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ mesure, en valeur absolue, la charge portée par une mole d'électrons.

La relation pour l'électrolyseur

Pourquoi est-ce vrai ? Les électrons qui traversent le circuit sont tous échangés aux électrodes. Leur quantité se lit de deux façons : par la charge qui a circulé, et par l'avancement du bilan. L'énoncé suivant égale les deux.

Propriété : Quantité d'électricité et avancement d'une électrolyse

Un électrolyseur traversé par un courant d'intensité constante I pendant la durée Δt reçoit la quantité d'électricité $Q = I \cdot \Delta t$.

Si z est le nombre d'électrons échangés dans l'équation bilan et x l'avancement de la réaction, la quantité d'électrons transférés est $n(\mathrm{e^-}) = z \cdot x$, et :

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= n(\mathrm{e^-}) \cdot \mathcal{F} \\ &= z \cdot x \cdot \mathcal{F} \end{aligned}$$

où $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$ est le faraday, charge d'une mole d'électrons. Q est en coulombs, I en ampères, Δt en secondes.

Démonstration

Étape 1. Par la définition de la quantité d'électricité, un courant d'intensité constante I fait passer en Δt la charge $Q = I \cdot \Delta t$ dans le circuit, donc à travers l'électrolyseur.

Étape 2. Par la définition du faraday, une mole d'électrons porte la charge $\mathcal{F}$ en valeur absolue : la charge Q correspond à $n(\mathrm{e^-}) = \dfrac{Q}{\mathcal{F}}$ électrons, en moles.

Étape 3. Par le tableau d'avancement de l'équation bilan, qui échange z électrons, un avancement x transfère $n(\mathrm{e^-}) = z \cdot x$. En égalant les deux expressions de $n(\mathrm{e^-})$: $I \cdot \Delta t = z \cdot x \cdot \mathcal{F}$.

À retenir : Ce que compte le faraday dans un électrolyseur

La charge Q compte les électrons échangés : $n(\mathrm{e^-}) = Q/\mathcal{F}$. L'avancement s'en déduit en divisant par z, le nombre d'électrons du bilan. Une durée donnée en minutes est d'abord convertie en secondes.

Vérifie : Électrons transférés par une charge donnée

Une électrolyse fait circuler la charge $Q = 1{,}93 \times 10^{3}\ \mathrm{C}$. Quelle quantité d'électrons a été échangée aux électrodes ?

A. $2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

Juste.
Oui : $n(\mathrm{e^-}) = Q/\mathcal{F}$, soit $1{,}93 \times 10^{3}$ divisé par $9{,}65 \times 10^{4}$.

B. $1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

Faux.
Tu as divisé en plus par 2 : ce serait l'avancement d'un bilan à deux électrons, pas la quantité d'électrons.

C. $1{,}86 \times 10^{8}\ \mathrm{mol}$

Faux.
Tu as multiplié par le faraday ; or $Q = n(\mathrm{e^-}) \cdot \mathcal{F}$ impose de diviser.

Correction

$$\begin{aligned} n(\mathrm{e^-}) &= \frac{Q}{\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}93 \times 10^{3}}{9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. La charge correspond à $2{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$ d'électrons.

Avancement du dépôt de cuivre

Remarque : Combien de chiffres garder dans un résultat

Un résultat final porte autant de chiffres significatifs que la plus imprécise des données utilisées. Les valeurs intermédiaires restent non arrondies dans la calculatrice : seul le résultat final est arrondi.

Exemple : Tableau d'avancement du dépôt de cuivre

Pour le dépôt de cuivre, l'intensité est maintenue à $I = 0{,}400\ \mathrm{A}$ pendant $\Delta t = 30{,}0\ \mathrm{min}$, soit $1{,}80 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$. Le bilan établi plus haut échange $z = 4$ électrons :

$$\begin{aligned} &2\,\mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 6\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \\ &\longrightarrow 2\,\mathrm{Cu_{(s)}} + \mathrm{O_{2(g)}} \\ &\quad + 4\,\mathrm{H_3O^{+}_{(aq)}} \end{aligned}$$

État	Avancement	$\mathrm{Cu^{2+}}$	$\mathrm{H_2O}$	Cu déposé	$\mathrm{O_2}$	$\mathrm{H_3O^+}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	0	n_0	excès	0	0	n_1	0
au temps Δt	x	$n_0 - 2\,x$	excès	$2\,x$	x	$n_1 + 4\,x$	$4\,x$

Ici n_0 est la quantité initiale d'ions cuivre(II), n_1 celle des ions oxonium déjà présents.

Exemple : Charge, électrons et avancement du dépôt

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 0{,}400 \times 1{,}80 \times 10^{3} \\ &= 7{,}20 \times 10^{2}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\mathrm{e^-}) &= \frac{Q}{\mathcal{F}} \\ &= \frac{7{,}20 \times 10^{2}}{9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 7{,}46 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{7{,}20 \times 10^{2}}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}87 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

Les données ont trois chiffres significatifs : les résultats aussi.

Éviter les erreurs du bilan quantitatif

Attention : Électrons ou avancement, minutes ou secondes

✗ « $x = Q/\mathcal{F}$ », ou une durée laissée en minutes.

✓ $Q/\mathcal{F}$ donne la quantité d'électrons $n(\mathrm{e^-})$; l'avancement vaut $n(\mathrm{e^-})/z$. Et Q n'est en coulombs que si Δt est en secondes : $30{,}0\ \mathrm{min}$ font $1{,}80 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$.

Méthode : Bilan quantitatif d'une électrolyse pas à pas

1. **Charge.** Convertis la durée en secondes, puis calcule $Q = I \cdot \Delta t$.
2. **Tableau.** Dresse le tableau d'avancement du bilan, avec une colonne $n(\mathrm{e^-}) = z\,x$.
3. **Avancement.** Déduis $x = Q/(z\,\mathcal{F})$, puis la quantité de chaque espèce par son nombre stœchiométrique.
4. **Grandeur cherchée.** Masse par M, volume par V_m, avec unité et chiffres significatifs.

À toi : Avancement d'un dépôt à plus faible intensité

On refait le dépôt de cuivre avec $I = 0{,}250\ \text{A}$ pendant $40{,}0\ \text{min}$. Calcule Q, $n(\text{e}^-)$ et l'avancement x du bilan. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Convertis d'abord la durée en secondes.
Indice 2
Divise la charge par le faraday pour obtenir les électrons.
Indice 3
Point délicat : le bilan échange quatre électrons, pas deux.

Réponse
$\Delta t = 40{,}0 \times 60 = 2{,}40 \times 10^{3}\ \text{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 0{,}250 \times 2{,}40 \times 10^{3} \\ &= 6{,}00 \times 10^{2}\ \text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n(\text{e}^-) &= \frac{Q}{\mathcal{F}} \\ &= \frac{6{,}00 \times 10^{2}}{9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 6{,}22 \times 10^{-3}\ \text{mol} \end{aligned}$$

Le tableau d'avancement est celui du dépôt de cuivre : $n(\text{e}^-) = 4\,x$.

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{4\,\mathcal{F}} \\ &= 1{,}55 \times 10^{-3}\ \text{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. L'avancement vaut $x = 1{,}55 \times 10^{-3}\ \text{mol}$.

Masse déposée, volume de gaz et durée d'une électrolyse

Masse de cuivre déposée au fil du temps

Devine : Allure de la masse déposée en fonction du temps

On réalise six dépôts de cuivre de durées différentes, de 5 à 30 minutes, à la même intensité $I = 0{,}400\ \text{A}$. Quelle allure prévois-tu pour la masse déposée en fonction de la durée ?

A. Une courbe qui atteint un palier
Faux.
Un palier supposerait un arrêt du dépôt. Tant que le courant passe, le cuivre se dépose au même rythme.

B. Une courbe de plus en plus pentue
Faux.

À intensité constante, il passe autant d'électrons chaque minute : le dépôt ne s'accélère pas.

C. Une droite passant par l'origine

Juste.

Oui. La masse suit la charge, proportionnelle à la durée quand l'intensité est constante.

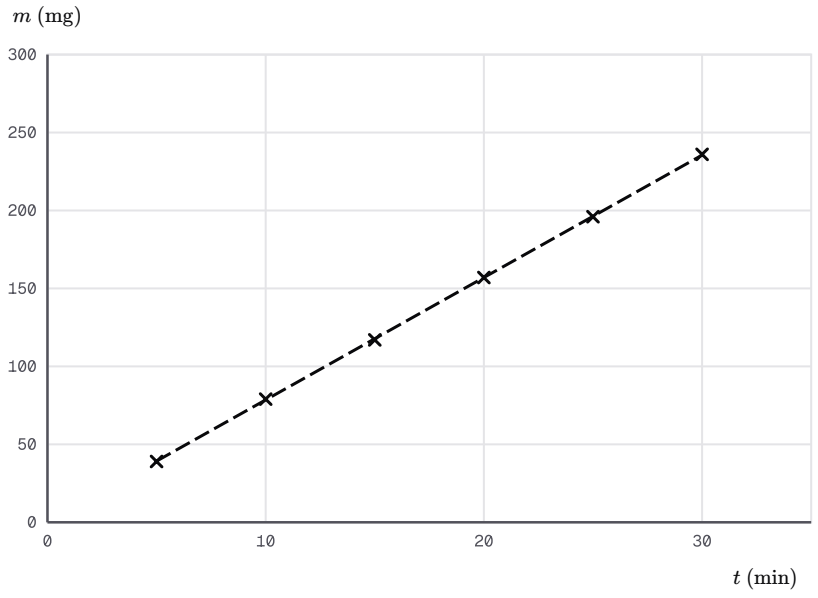
Correction

La charge $Q = I \cdot \Delta t$ est proportionnelle à la durée. La masse de cuivre suit le nombre d'électrons : les points s'alignent sur une droite qui passe par l'origine.

Les six pesées donnent la masse de cuivre déposée m en fonction de la durée t :

t (min)	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0
m (mg)	39	79	117	157	196	236

À $t = 0$, aucun cuivre n'est encore déposé.



Masse de cuivre déposée en fonction de la durée de l'électrolyse, à intensité constante : points de mesure et droite de modélisation.

Droite de modélisation calculée par moindres carrés sur 6 points : y = a x, avec a ≈ 7,851.

Établir la relation de la masse déposée

Pourquoi est-ce vrai ? La droite de modélisation passe par l'origine. Son coefficient directeur vaut $a \approx 7{,}85\ \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$: chaque minute, le courant dépose environ $7{,}85\ \text{mg}$ de cuivre. L'énoncé suivant prévoit cette pente à partir de l'intensité.

Propriété : Masse déposée et volume de gaz formé

Dans une électrolyse d'intensité constante I et de durée Δt, une espèce de coefficient stœchiométrique a dans l'équation bilan, qui échange z électrons, est formée en quantité :

$$n = a \cdot x = \frac{a \cdot I \cdot \Delta t}{z \cdot \mathcal{F}}$$

- un métal déposé de masse molaire M a la masse $m = n \cdot M$;
- un gaz formé occupe le volume $V = n \cdot V_m$, où V_m est le volume molaire dans les conditions de l'expérience, donné par l'énoncé.

Les quantités d'espèces consommées s'obtiennent de la même façon avec leurs coefficients.

Démonstration

Étape 1. Par la relation entre quantité d'électricité et avancement, $x = \dfrac{I \cdot \Delta t}{z \cdot \mathcal{F}}$.

Étape 2. Par le tableau d'avancement, une espèce formée de coefficient a, absente au départ, a pour quantité $n = a \cdot x$, d'où $n = \dfrac{a \cdot I \cdot \Delta t}{z \cdot \mathcal{F}}$.

Étape 3. Par la définition de la masse molaire, $m = n \cdot M$; par la définition du volume molaire d'un gaz, $V = n \cdot V_m$.

À retenir : De l'avancement à la masse et au volume

Une fois x connu, chaque espèce s'obtient par son nombre stœchiométrique, puis par sa masse molaire ou par le volume molaire. Pour le cuivre du dépôt, ce nombre vaut 2 et $z = 4$:

$$\begin{aligned} m &= \frac{2\,I \cdot \Delta t \cdot M}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \end{aligned}$$

La masse déposée est proportionnelle à la durée.

Vérifie : Dioxygène formé pour le cuivre déposé

D'après le bilan du dépôt, quand 2 moles de cuivre se déposent, quelle quantité de dioxygène se dégage à l'anode ?

A. 1 mole

Juste.

Oui. Pour le même avancement x, le bilan forme $2\,x$ de cuivre et x de dioxygène.

B. 2 moles

Faux.

Les deux quantités ne sont pas égales : elles suivent les nombres stœchiométriques du bilan, 2 et 1.

C. 4 moles

Faux.

4 est le nombre d'électrons échangés, pas la quantité de dioxygène.

Correction

Pour un avancement x, le bilan forme $2\,x$ de cuivre et x de dioxygène. Deux moles de cuivre s'accompagnent donc d'une mole de dioxygène.

Exemple : Masse de cuivre et volume de dioxygène du dépôt

Données : $Q = 7{,}20 \times 10^{2}\ \mathrm{C}$, $M(\mathrm{Cu}) = 63{,}5\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, volume molaire $V_m = 24{,}0\ \mathrm{L\cdot mol^{-1}}$ à 20 °C. Le tableau d'avancement du dépôt donne $n(\mathrm{Cu}) = 2\,x$ et $n(\mathrm{O_2}) = x$, avec $x = Q/(4\,\mathcal{F})$.

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{7{,}20 \times 10^{2} \times 63{,}5}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}237\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{Q \cdot V_m}{4\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{7{,}20 \times 10^{2} \times 24{,}0}{4 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 4{,}48 \times 10^{-2}\ \mathrm{L} \end{aligned}$$

Il se dégage $44{,}8\ \mathrm{mL}$ de dioxygène. La pesée après trente minutes donne $236\ \mathrm{mg}$, très proche de la masse calculée.

Comparer la pente mesurée à la pente prévue

Exemple : Pente prévue et pente mesurée

En une minute, le courant fait passer la charge $Q_1 = 0{,}400 \times 60{,}0 = 24{,}0\ \mathrm{C}$. La masse déposée pendant cette minute est la pente prévue :

$$\begin{aligned} m_1 &= \frac{Q_1 \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{24{,}0 \times 63{,}5}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 7{,}90 \times 10^{-3}\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

La pente prévue vaut donc $7{,}90\ \mathrm{mg\cdot min^{-1}}$, et la droite de modélisation donne $7{,}85\ \mathrm{mg\cdot min^{-1}}$. L'écart est inférieur à 1 % : la relation décrit bien les mesures.

Attention : Quantité de gaz et quantité d'électrons

✗ « $n(\mathrm{O_2}) = n(\mathrm{e^-})$ », puis $V = n(\mathrm{e^-}) \cdot V_m$.

✓ Une mole de dioxygène demande quatre moles d'électrons : pour le dépôt, $n(\mathrm{O_2}) = x = n(\mathrm{e^-})/4$. Le volume se calcule avec la quantité du gaz lue dans le tableau d'avancement.

Durée nécessaire pour un dépôt donné

Exemple : Durée nécessaire pour déposer un demi-gramme de cuivre

On veut déposer $m = 0{,}500\,\mathrm{g}$ de cuivre avec $I = 0{,}400\,\mathrm{A}$. La relation de la masse déposée, résolue en Δt, donne :

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{2\,\mathcal{F}\cdot m}{M\cdot I}\\ &= \frac{2\times 9{,}65\times 10^{4}\times 0{,}500}{63{,}5\times 0{,}400}\\ &= 3{,}80\times 10^{3}\,\mathrm{s}\end{aligned}$$

soit environ $63{,}3\,\mathrm{min}$, un peu plus d'une heure.

À toi : Durée et volume de gaz pour un dépôt rapide

On veut déposer $0{,}200\,\mathrm{g}$ de cuivre avec une intensité de $1{,}50\,\mathrm{A}$, dans la même cuve. Calcule la durée nécessaire, puis le volume de dioxygène dégagé, avec $V_m = 24{,}0\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Exprime Δt à partir de la relation de la masse déposée.
Indice 2
Le dioxygène se forme en quantité moitié de celle du cuivre.
Indice 3
Point délicat : garde la quantité de cuivre non arrondie pour le volume.

Réponse

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{2\,\mathcal{F}\cdot m}{M\cdot I}\\ &= \frac{2\times 9{,}65\times 10^{4}}{63{,}5\times 1{,}50}\\ &\quad\times 0{,}200\\ &= 4{,}05\times 10^{2}\,\mathrm{s}\end{aligned}$$

Avec $n(\mathrm{Cu}) = m/M$ et $n(\mathrm{O_2}) = n(\mathrm{Cu})/2$:

$$\begin{aligned} V &= \frac{m \cdot V_m}{2\,M} \\ &= \frac{0{,}200 \times 24{,}0}{2 \times 63{,}5} \\ &= 3{,}78 \times 10^{-2}\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

Conclusion. Il faut $4{,}05 \times 10^{2}\,\mathrm{s}$, soit environ $6{,}75\,\mathrm{min}$; il se dégage $37{,}8\,\mathrm{mL}$ de dioxygène.

Électrolyse à anode soluble : affinage du cuivre

Une anode qui se dissout

Devine : Devenir d'une anode en cuivre

On électrolyse une solution acidifiée de sulfate de cuivre(II) avec une anode en cuivre impur et une cathode en cuivre pur. Aucun gaz ne se dégage à l'anode, siège d'une oxydation. Que devient-elle ?

A. Elle se couvre d'un dépôt de cuivre

Faux.
Un dépôt de métal est une réduction : il se forme à la cathode, pas à l'anode.

B. Elle reste intacte pendant l'électrolyse

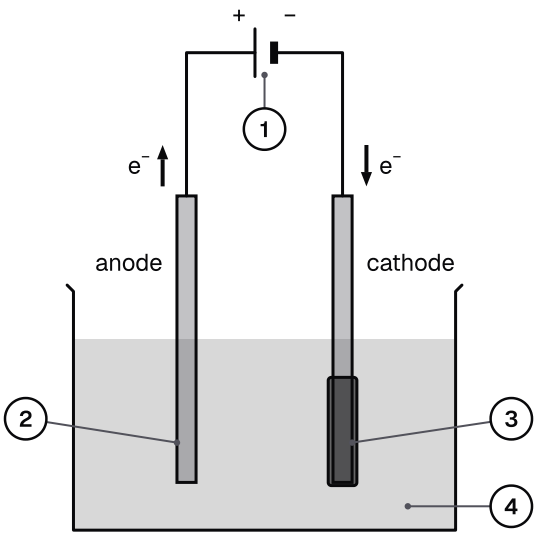
Faux.
Une oxydation a lieu à l'anode, sans gaz : c'est donc le cuivre de l'anode qui s'oxyde.

C. Elle s'amincit peu à peu

Juste.
Oui. Le cuivre de l'anode s'oxyde en ions $\mathrm{Cu^{2+}}$, qui passent en solution : l'anode perd de la masse.

Correction
Sans dégagement gazeux, l'oxydation à l'anode est celle du cuivre lui-même, qui donne des ions $\mathrm{Cu^{2+}}$. L'anode perd de la masse et s'amincit.

Au bout de quelques heures, l'anode s'est amincie et la cathode a grossi. La teinte bleue de la solution n'a pas changé et aucun gaz ne s'est dégagé. Les impuretés de l'anode qui ne passent pas en solution tombent au fond de la cuve. Le cuivre déposé sur la cathode est pur : c'est l'**affinage** du cuivre.



Affinage du cuivre : l'anode de cuivre impur s'oxyde, sans produit dessiné de ce côté ; le cuivre pur se dépose à la cathode.

1 : générateur de tension continue

2 : plaque de cuivre impur

3 : lame de cuivre pur

4 : solution acidifiée de sulfate de cuivre(II)

Masses et concentration pendant l'affinage

Pourquoi est-ce vrai ? Chaque ion $\mathrm{Cu^{2+}}$ formé à l'anode envoie deux électrons dans le circuit ; chaque ion réduit à la cathode en reçoit deux. Le même courant traverse les deux électrodes : il forme autant d'ions qu'il en consomme.

Propriété : Électrolyse à anode soluble

Une électrolyse est dite **à anode soluble** lorsque l'anode est faite d'un métal M qui s'oxyde, la solution contenant les ions $\mathrm{M^{n+}}$ du même métal, qui se réduisent à la cathode :

$$\mathrm{anode : M_{(s)} \rightleftharpoons M^{n+}_{(aq)} + \mathit{n}\, e^-}$$

$$\mathrm{cathode : M^{n+}_{(aq)} + \mathit{n}\, e^- \rightleftharpoons M_{(s)}}$$

Pendant une même durée, la masse de métal perdue par l'anode est égale à la masse déposée sur la cathode, et la concentration des ions $\mathrm{M^{n+}}$ reste constante.

Démonstration

Étape 1. Par la convention des équations aux électrodes, l'équation bilan est la somme des deux demi-équations : $\mathrm{M_{(s)}}$ de l'anode donne $\mathrm{M_{(s)}}$ à la cathode, et les ions $\mathrm{M^{n+}}$ formés à l'anode sont consommés à la cathode en même quantité.

Étape 2. Les deux électrodes sont traversées par le même courant pendant la même durée. Par la relation entre quantité d'électricité et avancement, la quantité de métal oxydé à l'anode et celle de métal déposé à la cathode valent toutes deux $\dfrac{I \cdot \Delta t}{n \cdot \mathcal{F}}$: les masses perdue et déposée sont égales.

Étape 3. Les ions $\mathrm{M^{n+}}$ sont formés et consommés en quantités égales et le volume de solution ne change pas : leur concentration reste constante.

À retenir : Pourquoi la concentration en ions cuivre(II) ne change pas

Le tableau d'avancement du bilan le montre :

État	Avancement	Cu de l'anode	$\mathrm{Cu^{2+}}$	Cu déposé	$n(\mathrm{e^-})$
initial	0	n_A	n_0	0	0
au temps Δt	x	$n_A - x$	$n_0 - x + x = n_0$	x	$2\,x$

L'anode perd x de cuivre, la cathode en gagne autant ; la quantité d'ions reste n_0.

Vérifie : Concentration après deux heures d'affinage

Après deux heures d'affinage, comment la concentration en ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ se compare-t-elle à sa valeur initiale ?

A. Elle a augmenté

Faux.
L'anode forme des ions, mais la cathode en consomme exactement autant.

B. Elle n'a pas changé

Juste.
Oui. Les ions formés à l'anode compensent ceux réduits à la cathode, et le volume ne change pas.

C. Elle a diminué

Faux.
Ce serait le cas avec une anode de graphite, où les ions cuivre(II) réduits ne sont pas remplacés.

Correction
Le même courant forme à l'anode autant d'ions $\mathrm{Cu^{2+}}$ qu'il en réduit à la cathode. Le volume de solution étant constant, la concentration ne change pas.

Masse transférée par une cuve d'affinage

Exemple : Masse de cuivre transférée en deux heures

Une cuve d'affinage de laboratoire fonctionne à $I = 2{,}50\ \mathrm{A}$ pendant $\Delta t = 2{,}00\ \mathrm{h}$, soit $7{,}20 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$. La demi-équation de l'anode échange deux électrons :

$$\mathrm{Cu_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{Cu^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-}$$

$$\begin{aligned} m &= \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{2{,}50 \times 7{,}20 \times 10^{3} \times 63{,}5}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 5{,}92\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Impuretés négligées, l'anode perd $5{,}92\ \mathrm{g}$ de cuivre et la cathode gagne autant de cuivre pur.

À toi : Intensité d'une cuve d'affinage

Pendant $60{,}0\ \mathrm{min}$, la cathode d'une cuve d'affinage gagne $1{,}27\ \mathrm{g}$ de cuivre. Calcule l'intensité du courant, supposée constante, puis la masse perdue par l'anode, impuretés négligées. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Écris la masse déposée en fonction de I, puis isole I.
Indice 2
La durée doit être exprimée en secondes.
Indice 3
Point délicat : l'anode et la cathode échangent le même nombre d'électrons.

Réponse
$\Delta t = 60{,}0 \times 60 = 3{,}60 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$.

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\,\mathcal{F} \cdot m}{M \cdot \Delta t} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}}{63{,}5 \times 3{,}60 \times 10^{3}} \\ &\quad \times 1{,}27 \\ &= 1{,}07\ \mathrm{A} \end{aligned}$$

Conclusion. L'intensité vaut $1{,}07\ \mathrm{A}$. L'anode perd la masse que gagne la cathode, $1{,}27\ \mathrm{g}$.

Rendement et applications de l'électrolyse

Électrozingage d'une tôle d'acier

Devine : Masse de zinc obtenue et masse calculée

On recouvre de zinc une tôle d'acier, reliée à la borne négative, dans une solution de sulfate de zinc. De fines bulles de dihydrogène apparaissent aussi sur la tôle. Comment la masse de zinc déposée se compare-t-elle à la masse calculée par la relation de la masse déposée ?

A. Elle lui est égale

Faux.

L'égalité suppose que tous les électrons réduisent des ions zinc ; ici une partie réduit l'eau.

B. Elle lui est inférieure

Juste.

Oui. Les électrons qui forment le dihydrogène ne déposent pas de zinc : la masse obtenue est plus faible.

C. Elle lui est supérieure

Faux.

Le courant ne fournit pas plus de $Q/\mathcal{F}$ moles d'électrons : la masse ne dépasse pas la valeur calculée.

Correction

Le dégagement de dihydrogène est une réaction concurrente : il détourne une partie des électrons. La masse de zinc obtenue est inférieure à la masse calculée.

La tôle, reliée à la borne négative, est la cathode. Deux réductions s'y produisent : celle des ions zinc et celle de l'eau.

$$\mathrm{Zn^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Zn_{(s)}}$$

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + 2\,\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

L'anode est une plaque de zinc qui se dissout. La relation entre charge et avancement donne la masse **théorique**, celle qu'on obtiendrait si tous les électrons déposaient du zinc.

Définition : Rendement d'une électrolyse

Lorsqu'une réaction concurrente consomme une partie des électrons, la quantité de produit obtenue n_{obt} est inférieure à la quantité n_{th} calculée par la relation entre quantité d'électricité et avancement.

Le **rendement** de l'électrolyse pour ce produit est :

$$r = \frac{n_{\mathrm{obt}}}{n_{\mathrm{th}}}$$

Il est sans unité, compris entre 0 et 1, et s'exprime aussi en pourcentage.

Exemple : Rendement d'un électrozingage d'atelier

La cuve fonctionne à $I = 4{,}00\ \text{A}$ pendant $\Delta t = 15{,}0\ \text{min}$, soit $9{,}00 \times 10^{2}\ \text{s}$. On pèse $1{,}08\ \text{g}$ de zinc déposé ; $M(\text{Zn}) = 65{,}4\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Le tableau d'avancement suivant est théorique : il suppose que tous les électrons réduisent des ions zinc.

État	Avancement	Zn de l'anode	Zn déposé	$n(\text{e}^-)$
initial	0	n_A	0	0
au temps Δt, cas théorique	x	$n_A - x$	x	$2\,x$

$$\begin{aligned} m_{\text{th}} &= \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{4{,}00 \times 9{,}00 \times 10^{2} \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 1{,}22\ \text{g} \end{aligned}$$

Les deux masses se rapportent au même métal : le rapport des quantités est celui des masses.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\text{obt}}}{m_{\text{th}}} \\ &= \frac{1{,}08}{1{,}2199} \\ &= 0{,}885 \end{aligned}$$

Le rendement vaut $88{,}5\ \%$.

Production du zinc et recharge des accumulateurs

Dans l'industrie, le zinc est produit par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc, avec des intensités de 10^{4} à $10^{5}\ \text{A}$. Ordre de grandeur pour une cuve à $I = 5{,}0 \times 10^{4}\ \text{A}$ pendant $24\,\text{h}$, soit $8{,}64 \times 10^{4}\ \text{s}$, avec un rendement $r = 0{,}90$:

$$\begin{aligned} m &= r \cdot \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= 0{,}90 \times \frac{5{,}0 \times 10^{4} \times 8{,}64 \times 10^{4}}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &\quad \times 65{,}4 \\ &= 1{,}3 \times 10^{6}\ \text{g} \end{aligned}$$

Une seule cuve produit donc plus d'une tonne de zinc par jour.

Remarque : La recharge d'un accumulateur, transformation forcée

Pendant son utilisation, un accumulateur fonctionne comme une pile : sa réaction est spontanée. Pendant la recharge, le chargeur fait évoluer la même réaction dans le sens inverse : c'est une électrolyse, donc une transformation forcée.

À toi : Rendement d'un second électrozingage

Une autre tôle est zinguée à $I = 3{,}00\ \text{A}$ pendant $10{,}0\ \text{min}$; on pèse $0{,}543\ \text{g}$ de zinc déposé. Calcule la masse théorique, puis le rendement de l'électrolyse pour le zinc. Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule d'abord la charge, avec la durée en secondes.
Indice 2
Le zinc déposé échange deux électrons par atome.
Indice 3
Point délicat : le rendement divise la masse pesée par la masse théorique, jamais l'inverse.

Réponse
$Q = 3{,}00 \times 600 = 1{,}80 \times 10^{3}\ \text{C}$.

$$\begin{aligned} m_{\text{th}} &= \frac{Q \cdot M}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}80 \times 10^{3} \times 65{,}4}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}610\,\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= \frac{0{,}543}{0{,}6099} \\ &= 0{,}890 \end{aligned}$$

Conclusion. Le rendement vaut $0{,}890$, soit $89{,}0\,\%$: une partie des électrons a réduit l'eau.

À retenir : Gestes à maîtriser sur l'électrolyse

- Montrer qu'une électrolyse est forcée : Q_r, calculé quand les produits sont présents, s'éloigne de K.
- Reconnaître l'anode, reliée à la borne positive, où a lieu l'oxydation ; la cathode, où a lieu la réduction.
- Écrire chaque demi-équation avec la double flèche, puis le bilan, à flèche unique, dans le sens que fixe le générateur.
- Schématiser le montage et décrire le protocole d'un dépôt, avec ses règles de sécurité.
- Relier $Q = I \cdot \Delta t$ à $n(\text{e}^{-}) = z\,x$ dans un tableau d'avancement.

- Calculer une masse, un volume de gaz, une durée ou un rendement, avec unité et chiffres significatifs.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Transformations forcées : l'électrolyse » (2bac · pc · physique-chimie)