BURHAN

Transformations forcées : l'électrolyse

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Semestre
Transformations forcées : l'électrolyse	Semestre 2

Sens imposé par un générateur

Remarque : Sens d'évolution d'un système laissé seul

Un système chimique laissé à lui-même évolue vers l'équilibre, où son quotient de réaction Q_r atteint la constante K de l'équation écrite.

Si $Q_r < K$, l'évolution se fait dans le sens direct ; si $Q_r > K$, dans le sens inverse. Les solides et le solvant ne figurent pas dans l'expression de Q_r.

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.

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.

Méthode : Établir le caractère forcé d'une électrolyse

1. Écrire, avec sa constante K, la réaction que le système ferait de lui-même.
2. Choisir un instant où toutes les espèces dissoutes de cette équation sont présentes, y calculer Q_r et vérifier que $Q_r < K$.

3. Constater que le générateur fabrique les réactifs de cette réaction et détruit ses produits : Q_r baisse.
4. Conclure : l'écart entre Q_r et K grandit, la transformation est forcée.

Exemple : Étain et dichlore : un sens imposé

Dans l'électrolyse d'une solution de chlorure d'étain(II) entre électrodes de graphite, il se forme de l'étain métallique et du dichlore.

Mis en contact, ces deux corps réagissent d'eux-mêmes : le dichlore oxyde l'étain et redonne des ions. L'électrolyse réalise la réaction inverse et s'arrête dès que le générateur ne débite plus : c'est une transformation forcée.

Le dichlore quitte la solution en se dégageant : pour ce système, on ne calcule pas de quotient de réaction.

Remarque : Recharger un accumulateur, une électrolyse

Pendant sa décharge, un accumulateur fonctionne comme une pile : sa transformation est spontanée.

Le chargeur impose ensuite le sens inverse et reforme les réactifs de la décharge : la recharge est une transformation forcée, donc une électrolyse.

Électrodes, électrons et ions

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.

Propriété : Polarité et sens des porteurs dans un électrolyseur

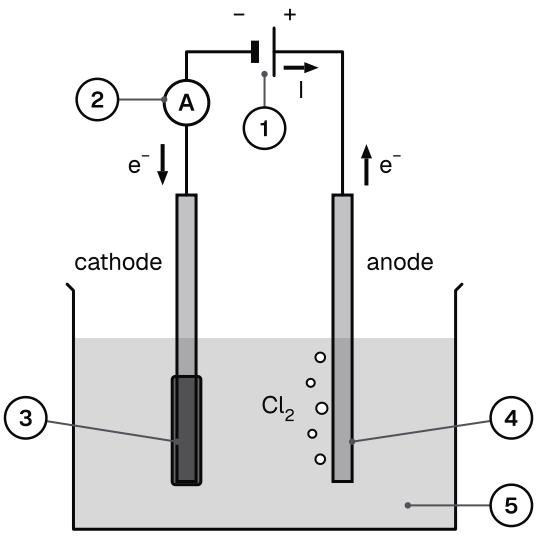
Dans un électrolyseur :

- 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.

Méthode : Repérer l'anode et la cathode d'une cuve

1. Chercher sur le schéma la borne + du générateur ou, à défaut, le sens du courant imposé.
2. Appeler anode l'électrode branchée sur cette borne : le courant y pénètre dans la solution et une oxydation s'y produit.
3. Appeler cathode l'électrode branchée sur la borne négative : une réduction s'y produit.
4. Confronter aux observations : un dépôt de métal ou un dégagement de dihydrogène signale la cathode.



Électrolyse d'une solution de chlorure d'étain(II) entre deux électrodes de graphite : dépôt d'étain et dégagement de dichlore

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

Exemple : Polarité de la cuve au chlorure d'étain(II)

Sur le schéma, l'électrode de droite est branchée sur la borne positive : c'est l'anode, où se forme le dichlore. L'électrode de gauche, reliée à la borne négative, est la cathode, où l'étain se dépose.

Les électrons quittent l'anode, passent par le générateur et rejoignent la cathode. Dans la solution, les ions $\mathrm{Sn^{2+}}$ migrent vers la cathode et les ions $\mathrm{Cl^{-}}$ vers l'anode.

Attention : Confondre le signe de l'anode d'une pile et d'une cuve

Une pile a son anode au pôle négatif, alors qu'une cuve d'électrolyse a son anode branchée sur la borne positive du générateur.

Le signe change d'un dispositif à l'autre ; la réaction, elle, reste une oxydation à l'anode et une réduction à la cathode. On identifie donc une électrode par la réaction qui s'y produit.

Demi-équations et bilan d'une électrolyse

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 :

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

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

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

Méthode : Écrire demi-équations et bilan pas à pas

1. Relever, pour chaque électrode, le produit observé et le couple oxydant/réducteur auquel il appartient.
2. Écrire, avec la double flèche, l'oxydation de l'anode et la réduction de la cathode.
3. Multiplier ces demi-équations pour que les électrons cédés soient aussi nombreux que les électrons captés, puis les ajouter.
4. Écrire le bilan avec une seule flèche, sans électron, et garder le nombre z d'électrons échangés.

Exemple : Équations de l'électrolyse du chlorure d'étain(II)

À l'anode, les ions chlorure sont oxydés :

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

À la cathode, les ions étain(II) sont réduits :

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

Les deux demi-équations échangent chacune deux électrons ; leur somme donne le bilan, avec $z = 2$:

$$\mathrm{Sn^{2+}_{(aq)}} + 2\,\mathrm{Cl^-_{(aq)}} \longrightarrow \mathrm{Sn_{(s)}} + \mathrm{Cl_{2(g)}}$$

Exemple : Quand l'eau réagit : solution d'iodure de potassium

Électrolysons une solution d'iodure de potassium entre électrodes de graphite. La solution brunit autour de l'anode : du diiode se forme. Des bulles de dihydrogène montent le long de la cathode, où quelques gouttes de phénolphtaléine rosissent : des ions hydroxyde y apparaissent.

$$2\,\mathrm{I^-_{(aq)}} \rightleftharpoons \mathrm{I_{2(aq)}} + 2\,\mathrm{e^-}$$

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

Les ions potassium ne réagissent pas. Le bilan, avec $z = 2$, est :

$$2\,\mathrm{I^-_{(aq)}} + 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \longrightarrow \mathrm{I_{2(aq)}} + \mathrm{H_{2(g)}} + 2\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

Attention : Écrire le bilan dans le mauvais sens

Le bilan d'une électrolyse décrit ce que le générateur impose : on l'écrit avec une seule flèche, des espèces consommées par le courant vers celles qu'il forme.

Écrit dans l'autre sens, ou avec la double flèche, il décrirait la réaction que le système ferait seul et masquerait le rôle du générateur.

Attention : Négliger la réduction ou l'oxydation de l'eau

Le solvant est l'espèce la plus abondante de la solution et il peut lui-même réagir : dégagement de dihydrogène à la cathode, de dioxygène à l'anode.

Avant d'écrire une demi-équation, on regarde ce que l'expérience montre à chaque électrode, sans supposer que seuls les ions dissous réagissent.

Montage, mesures et sécurité

Méthode : Schématiser une cuve d'électrolyse

1. Tracer la cuve remplie de solution, y plonger deux électrodes et les brancher sur un générateur de tension continue dont les bornes positive et négative sont marquées.
2. Ajouter en série un interrupteur et un ampèremètre qui contrôle l'intensité.
3. Flécher le courant qui part de la borne positive et les électrons qui circulent en sens contraire dans les fils.
4. Écrire « anode » et « cathode » près des électrodes, avec les produits attendus.

Exemple : Mesurer la masse d'étain déposée

On décape la cathode, on la sèche et on la pèse. On règle l'intensité, lue sur l'ampèremètre, et on la maintient constante pendant une durée chronométrée.

Après l'arrêt, on rince la cathode à l'eau distillée, on la sèche sans frotter le dépôt et on la pèse à nouveau : la différence des deux pesées donne la masse déposée.

Remarque : Règles de sécurité d'une électrolyse

Porter blouse, gants et lunettes : les solutions de sels métalliques sont irritantes ou toxiques.

Travailler sous hotte ou dans une salle aérée dès qu'un gaz toxique comme le dichlore se forme, et loin de toute flamme si du dihydrogène se dégage.

Couper le générateur avant de toucher les électrodes, puis verser les solutions usagées dans un bidon de récupération.

Charge électrique et avancement

Remarque : Charge d'un courant constant et faraday

Un courant d'intensité constante I transporte en une durée Δt la charge $Q = I \cdot \Delta t$.

Une mole d'électrons porte la charge d'un faraday $\mathcal{F}$, valeur déjà utilisée pour les piles.

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.

Méthode : Mener un bilan quantitatif d'électrolyse

1. Exprimer la durée en secondes, puis calculer la charge Q reçue par la cuve.
2. Construire le tableau d'avancement du bilan, avec une colonne pour les électrons, égale à $z\,x$.
3. Tirer l'avancement x de l'égalité entre Q et la charge des électrons échangés, puis la quantité cherchée grâce à son coefficient.
4. Convertir en masse avec la masse molaire ou en volume avec le volume molaire, en soignant unité et chiffres significatifs.

Exemple : Avancement de l'électrolyse du chlorure d'étain(II)

La cuve au chlorure d'étain(II) est traversée par un courant d'intensité $I = 0{,}800\ \mathrm{A}$ pendant $25{,}0\ \mathrm{min}$. On donne $\mathcal{F} = 9{,}65 \times 10^{4}\ \mathrm{C \cdot mol^{-1}}$.

Charge reçue. La durée vaut $\Delta t = 1{,}50 \times 10^{3}\ \mathrm{s}$.

$$\begin{aligned} Q &= I \cdot \Delta t \\ &= 0{,}800 \times 1{,}50 \times 10^{3} \\ &= 1{,}20 \times 10^{3}\ \mathrm{C} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement. Bilan à deux électrons ($z = 2$), quantités en moles :

État	$\mathrm{Sn^{2+}}$	$\mathrm{Cl^-}$	Sn	$\mathrm{Cl_2}$	$n(\mathrm{e^-})$
initial	n_1	n_2	0	0	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - 2x$	x	x	$2x$

Avancement. De $Q = 2\,x\,\mathcal{F}$:

$$\begin{aligned} x &= \frac{Q}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}20 \times 10^{3}}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 6{,}22 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'avancement atteint $6{,}22 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ au bout de vingt-cinq minutes.

Attention : Oublier les électrons échangés ou garder des minutes

La charge Q correspond à $z\,x$ moles d'électrons : la diviser par $\mathcal{F}$ donne la quantité d'électrons, pas encore l'avancement.

Une durée laissée en minutes donne de plus une charge soixante fois trop petite : on convertit en secondes avant tout calcul.

Masse, volume et durée tirés de la charge

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.

Exemple : Masse d'étain et volume de dichlore obtenus

Reprenons la cuve au chlorure d'étain(II), qui a reçu $Q = 1{,}20 \times 10^{3}\,\mathrm{C}$. On donne $M(\mathrm{Sn}) = 118{,}7\,\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ et $V_m = 24{,}0\,\mathrm{L \cdot mol^{-1}}$ à $20\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Le tableau d'avancement donne $n(\mathrm{Sn}) = n(\mathrm{Cl_2}) = x = \dfrac{Q}{2\,\mathcal{F}}$, sans arrondi intermédiaire.

$$\begin{aligned} m &= \frac{Q \cdot M(\mathrm{Sn})}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}20 \times 10^{3} \times 118{,}7}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}738\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{Q \cdot V_m}{2\,\mathcal{F}} \\ &= \frac{1{,}20 \times 10^{3} \times 24{,}0}{2 \times 9{,}65 \times 10^{4}} \\ &= 0{,}149\,\mathrm{L} \end{aligned}$$

Une partie du dichlore se dissout dans la solution : le volume recueilli est un peu plus faible que ce volume calculé.

Exemple : Durée pour déposer un gramme d'étain

On veut déposer $m = 1{,}00\,\mathrm{g}$ d'étain avec $I = 0{,}800\,\mathrm{A}$. De $n(\mathrm{Sn}) = x = \dfrac{m}{M}$ et de $I \cdot \Delta t = 2\,x\,\mathcal{F}$:

$$\begin{aligned}\Delta t &= \frac{2\,\mathcal{F}\,m}{M \cdot I} \\ &= \frac{2 \times 9{,}65 \times 10^{4} \times 1{,}00}{118{,}7 \times 0{,}800} \\ &= 2{,}03 \times 10^{3}\,\mathrm{s}\end{aligned}$$

Il faut environ $34\,\mathrm{min}$ d'électrolyse pour déposer un gramme d'étain.

À retenir : Chaîne de calcul d'un bilan d'électrolyse

- charge reçue : $Q = I \cdot \Delta t$;
- avancement : $x = \dfrac{Q}{z \cdot \mathcal{F}}$;
- espèce de coefficient a : $n = a \cdot x$;
- masse $m = n \cdot M$, volume $V = n \cdot V_m$.

Attention : Prendre la quantité d'électrons pour celle du gaz

Un gaz ne se forme pas à raison d'une mole par mole d'électrons : il en faut deux pour une mole de dichlore ou de dihydrogène, quatre pour une mole de dioxygène.

On lit la quantité de gaz dans le tableau d'avancement, avec son coefficient, avant de la multiplier par le volume molaire.

Anode soluble et rendement

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 :

$$\begin{aligned}&\text{anode} : \mathrm{M_{(s)}} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{M^{n+}_{(aq)}} + n\,\mathrm{e^-}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\text{cathode} : \mathrm{M^{n+}_{(aq)}} + n\,\mathrm{e^-} \\ &\rightleftharpoons \mathrm{M_{(s)}}\end{aligned}$$

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.

Exemple : Une anode d'étain qui se dissout

Remplaçons l'anode de graphite de la cuve au chlorure d'étain(II) par une lame d'étain. Plus aucun gaz ne se dégage : à l'anode, l'étain est oxydé en ions étain(II), tandis que l'étain se dépose encore sur la cathode.

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

La lame perd la masse que gagne la cathode, et la concentration des ions étain(II) ne varie pas.

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 du dépôt d'étain

Pour l'électrolyse menée à $0{,}800\ \mathrm{A}$ pendant $25{,}0\ \mathrm{min}$, la masse calculée est $m_{\mathrm{th}} = 0{,}738\ \mathrm{g}$, alors que la double pesée donne $m_{\mathrm{obt}} = 0{,}690\ \mathrm{g}$.

Masse pesée et masse calculée concernent le même métal, donc la même masse molaire : leur rapport est aussi celui des quantités de matière :

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{obt}}}{m_{\mathrm{th}}} \\ &= \frac{0{,}690}{0{,}738} \\ &= 0{,}935 \end{aligned}$$

Le rendement du dépôt vaut $93{,}5\ \%$: une petite part des électrons a servi à une réaction concurrente, la réduction de l'eau par exemple.

Remarque : Électrolyses dans l'industrie et au quotidien

L'électrolyse a de nombreux usages :

- déposer une couche protectrice ou décorative de métal sur un objet ;
- purifier un métal, ou l'extraire d'une solution de ses ions ;
- produire des gaz comme le dichlore et le dihydrogène ;
- recharger les accumulateurs.

Son rendement, inférieur à 1, mesure la part des électrons qui sert vraiment au produit voulu.