

Chapitre 8

Électrolyse

Paragraphe 1 – Électrolyseur

Constitution et fonctionnement

Un électrolyseur est composé de deux électrodes qui plongent dans une solution contenant des espèces chimiques dont certaines ioniques, dont au moins une oxydante et au moins une réductrice.

Un électrolyseur est le lieu d'une **transformation chimique forcée**, c'est-à-dire en sens opposé à l'évolution spontanée du système. Cette évolution est réalisée grâce à un générateur qui impose un courant électrique en sens opposé à celui qui aurait été observé lors de l'évolution spontanée du système.

Vocabulaire

La solution contenant des ions est appelée **bain électrolytique**.

Transfert des électrons aux électrodes

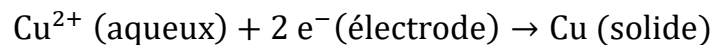
L'électrolyseur est branché à un générateur extérieur qui fournit l'énergie nécessaire à la transformation chimique forcée.

Les électrons **libérés** à la borne **négative** du générateur extérieur sont captés par une espèce chimique au contact de l'électrode reliée à cette borne. Il s'y produit ainsi une **réduction**.

Pour la suite, on traite l'exemple d'un bain électrolytique constitué d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre et de deux électrodes en graphite reliées au générateur.

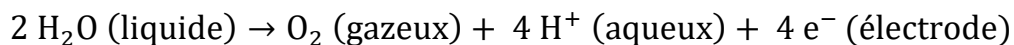
L'électrode de gauche en graphite se recouvre de cuivre Cu (solide).

l'équation de la réaction électrochimique correspondante s'écrit :



Les électrons qui **arrivent** à la borne **positive** du générateur ont été libérés par une espèce chimique au contact de l'électrode reliée à cette borne. Il s'y produit une **oxydation**.

Dans l'exemple, la formation de bulles de dioxygène O₂ (gazeux) à l'électrode en graphite de droite peut s'observer aisément ; l'équation de la réaction électrochimique correspondante s'écrit :



Dans le circuit électrique et les électrodes, le courant électrique est dû aux électrons qui circulent en sortant de la borne négative du générateur extérieur. Dans la solution, le courant est dû aux ions. Les anions suivent, selon une « boucle », le sens de circulation des électrons ; les cations circulent en sens contraire.

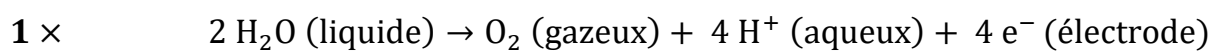
Notation

Une **équation de réaction électrochimique** s'écrit avec le symbole de la flèche (→) et les électrons sont situés dans l'électrode.

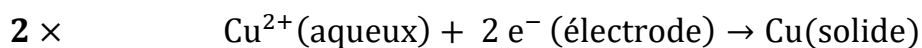
Dans une **demi-équation électronique**, le symbole utilisé est le signe égal (=), et aucun état n'est mentionné pour les électrons car ils sont directement transférés du réducteur d'un couple à l'oxydant d'un autre couple.

Étude quantitative de l'électrolyse

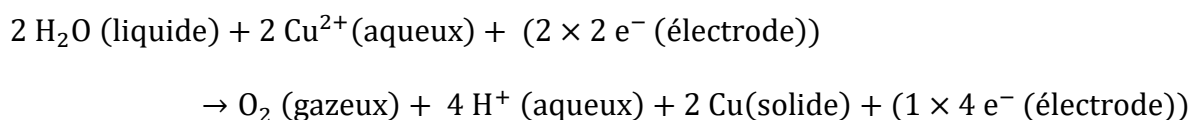
L'équation de la réaction modélisant l'électrolyse est obtenue à partir des deux équations des réactions électrochimiques aux électrodes. Sur l'exemple précédent :



Combinée à



Permet de déterminer l'équation de la réaction :



Par analyse de l'obtention de cette équation de réaction, à l'avancement x de la réaction correspond une quantité de matière d'électrons échangés égale à n indice électrons échangés $n_{\text{e}^-, \text{éch}} = 4x$ et une quantité de cuivre formé égale à n indice Cu formé $n_{\text{Cu, formé}} = 2x$.

Lorsque le générateur délivre un courant électrique d'intensité I constante pendant une durée Δt , la charge totale q circulant pendant cette durée est telle que :

$$q = n_{\text{e}^-, \text{éch}} \times N_A \times e = n_{\text{e}^-, \text{éch}} \times \mathcal{F} = I \times \Delta t$$

Unités SI :

q charge totale circulant pendant delta t (Δt), en coulomb de symbole C majuscule (C).

n indice électrons échangés ($n_{e^-, \text{éch}}$), la quantité d'électrons échangés, en mole (de symbole mol)

N_A , constante d'Avogadro (de valeur approchée $N_A \approx 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

e, charge élémentaire, en coulomb (de valeur approchée $e \approx 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$)

\mathcal{F} , constante de Faraday, en coulomb par mole (de valeur approchée $\mathcal{F} \approx 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Delta t (Δt) durée d'électrolyse, en seconde (de symbole s minuscule)

La variation des quantités de matière pendant la durée de l'électrolyse dépend de n indice électrons échangés ($n_{e^-, \text{éch}}$) ainsi que des nombres stœchiométriques de l'équation de la réaction modélisant la transformation dans l'électrolyseur.

Dans le cas de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre :

$$x = \frac{n_{e^-, \text{éch}}}{4} = \frac{I \times \Delta t}{4 \times \mathcal{F}}$$

et

$$n_{\text{Cu,formé}} = 2 x = \frac{I \times \Delta t}{2 \times \mathcal{F}}$$

Paragraphe 2 – Aspects énergétiques

Des dispositifs très variés permettent aujourd'hui de **convertir** et de **stocker** l'énergie chimique. Quelques exemples :

Les organismes chlorophylliens ont pour fonction leur capacité à photosynthétiser, pour stocker de l'énergie chimique. Ils réalisent la conversion d'énergie lumineuse en énergie chimique. Enjeu sociétal associé : éviter la déforestation.

Une pile du commerce a pour fonction d'être un générateur. Elle utilise de l'énergie chimique. Elle réalise la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Enjeu sociétal associé : le recyclage.

Une pile à combustible a pour fonction d'être un générateur. Elle utilise de l'énergie chimique. Elle réalise la conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Enjeu sociétal associé : produire le combustible avec des énergies renouvelables.

Un accumulateur en charge a pour fonction d'être un récepteur d'énergie électrique. Il stocke l'énergie chimique. Il réalise la conversion d'énergie électrique en énergie chimique. Enjeu sociétal associé : assurer de nombreux cycles de charge et de décharge.