

# Électrolyse forcée

## Cours de sciences physiques - niveau Terminale

Quand on recharge un téléphone, des réactions chimiques que la nature ne ferait pas toutes seules se déroulent dans la batterie : un générateur les **force**. Ce chapitre explique comment l'**électrolyse**, transformation forcée, inverse le sens d'évolution d'un système chimique, et comment calculer ce qu'elle produit.

Ce cours est à **télécharger en PDF et à imprimer gratuitement** : le bouton se trouve en bas de la page, sans inscription.

## Électrolyse forcée : principe et électrodes

Dans une pile, un système évolue **spontanément** et libère de l'énergie électrique. Dans une électrolyse, c'est l'inverse : on impose une évolution que le système ne ferait pas de lui-même, en lui fournissant de l'énergie électrique avec un **générateur**. Le dispositif, l'**électrolyseur**, comprend une cuve contenant un électrolyte (une solution ou un liquide ionique), deux électrodes et un générateur de tension continue.

### DÉFINITION

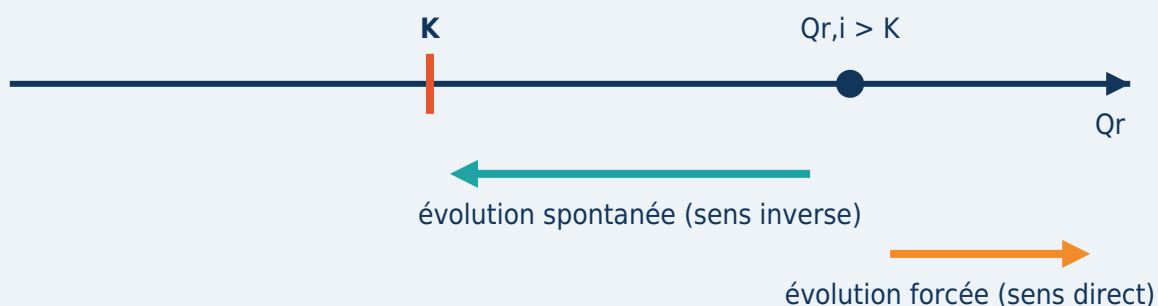
Une **transformation forcée** est une transformation qui se produit dans le sens opposé à l'évolution spontanée, grâce à l'énergie fournie par un générateur. L'**électrolyse** en est un exemple : elle provoque des réactions d'oxydoréduction aux électrodes.

### PROPRIÉTÉ

Dans un électrolyseur comme dans une pile, l'**anode** est l'électrode où a lieu l'**oxydation**, la **cathode** celle où a lieu la **réduction**. Mais les polarités sont inversées : la cathode est reliée à la borne – du générateur, l'anode à la borne +.

## Évolution forcée et critère avec $Q_r$ et $K$

On sait que l'évolution spontanée rapproche  $Q_r$  de  $K$  : si  $Q_{r,i} < K$  le sens direct est spontané, si  $Q_{r,i} > K$  c'est le sens inverse. Une transformation forcée a lieu dans le sens **opposé** : le générateur impose un courant tel que  $Q_r$  **s'éloigne** de  $K$ . Le système est alors maintenu hors d'équilibre tant que le générateur débite.

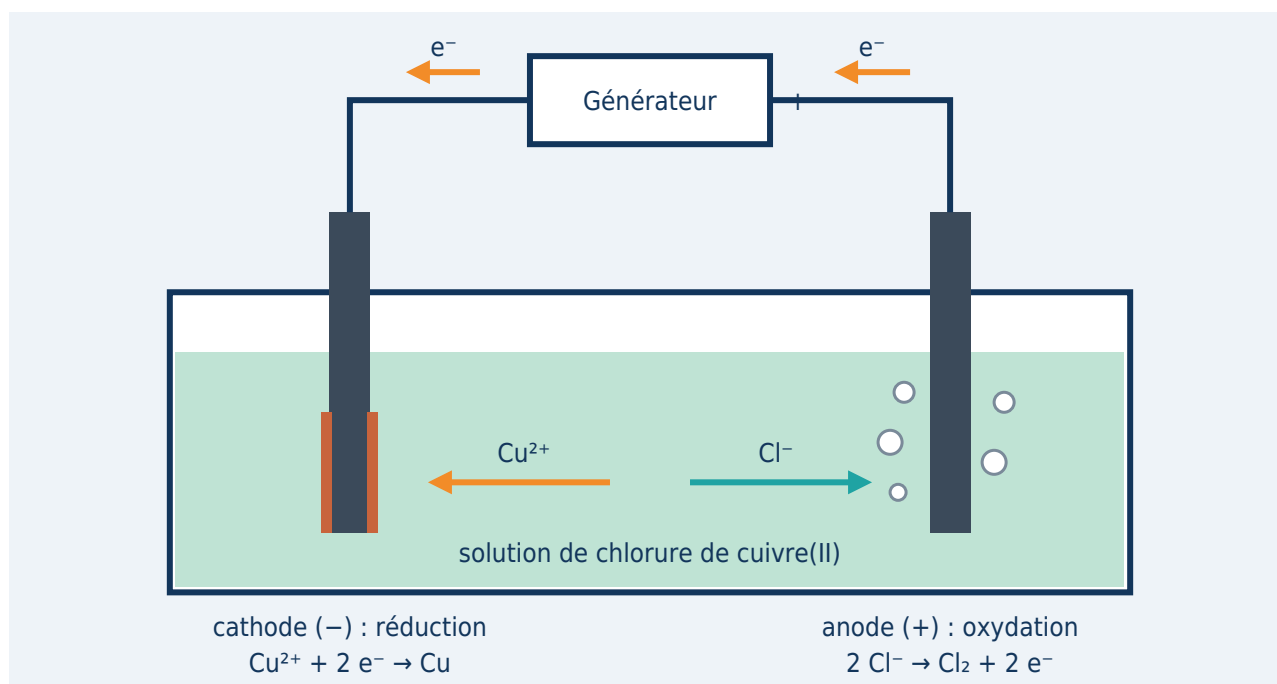


Spontanément  $Q_r$  se rapproche de  $K$  ; sous l'action du générateur, l'évolution forcée éloigne  $Q_r$  de  $K$ .

### EXEMPLE

Pour  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ , la constante  $K$  est extrêmement petite (de l'ordre de  $10^{-35}$ ) : en l'absence de générateur, une solution de chlorure de cuivre(II) ne se transforme pas. L'électrolyse impose pourtant ce sens : on obtient du cuivre et du dichlore.

## L'électrolyseur et les demi-équations



Électrolyse du chlorure de cuivre(II) avec des électrodes de graphite : cuivre à la cathode, dichlore à l'anode.

Les électrons sont fournis par le générateur à la cathode, où ils réduisent  $\text{Cu}^{2+}$  ; ils sont repris à l'anode, où  $\text{Cl}^{-}$  s'oxyde. Dans la solution, le courant est porté par les ions : les cations migrent vers la cathode, les anions vers l'anode. L'équation de la réaction est la somme des demi-équations :  **$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{Cl}^{-} \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$** .

|           | Pile      | Électrolyseur |
|-----------|-----------|---------------|
| Évolution | spontanée | forcée        |

| Rôle du dispositif             | génère de l'énergie électrique                        | reçoit de l'énergie électrique                               |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Anode                          | oxydation, pôle –                                     | oxydation, reliée à la borne +                               |
| Cathode                        | réduction, pôle +                                     | réduction, reliée à la borne –                               |
| Sens des électrons dans le fil | de l'anode vers la cathode (à l'extérieur de la pile) | du générateur vers la cathode, de l'anode vers le générateur |

## Quelques électrolyses à connaître

- **Eau acidulée** : cathode  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  ; anode  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  ; bilan  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  (il se forme deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène).
- **Chlorure de sodium en solution** : anode  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$  ; cathode  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$  ; on obtient dichlore, dihydrogène et une solution basique.
- **Sulfate de cuivre avec électrodes de cuivre (anode soluble)** : anode  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  ; cathode  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ . La concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  reste constante : le cuivre passe de l'anode à la cathode.

## Bilan quantitatif d'une électrolyse

Comme pour la pile, la charge qui traverse le circuit est reliée à la quantité d'électrons échangés.

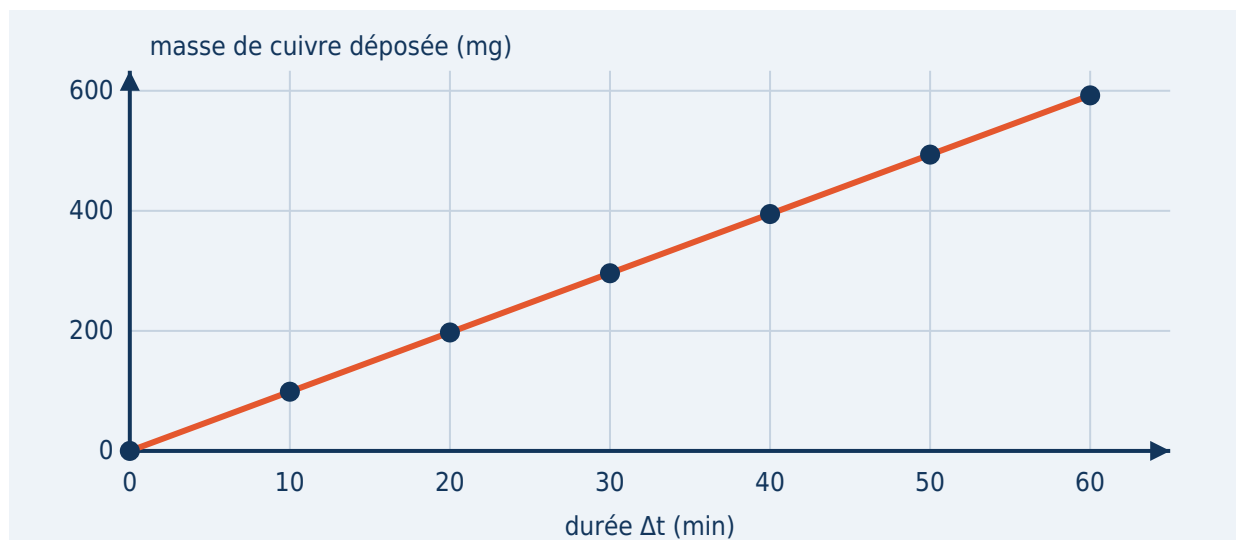
### FORMULE À RETENIR

$$Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^-) \times F \quad \text{et} \quad n(\text{X}) = n(\text{e}^-) \div z$$

$Q$  en coulombs (C),  $I$  en ampères (A),  $\Delta t$  en secondes (s),  $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $z$  = nombre d'électrons échangés par entité X dans la demi-équation ( $z = 2$  pour  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ). Pour un solide déposé :  $m = M \times I \times \Delta t \div (z \times F)$ .

### EXEMPLE RÉSOLU

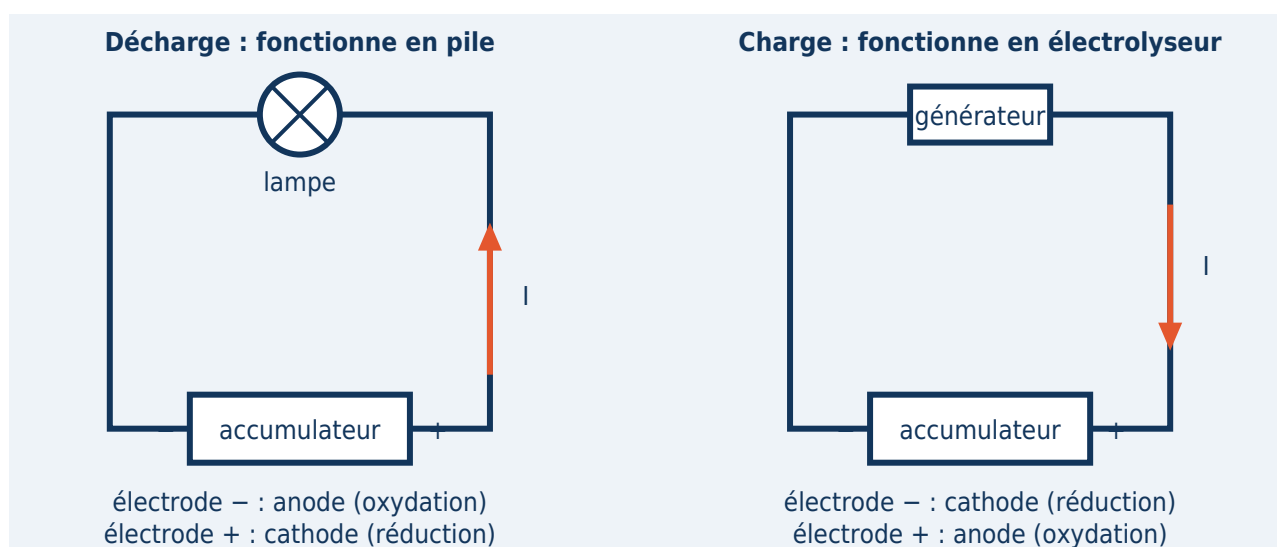
On électrolyse du chlorure de cuivre(II) avec  $I = 0,50 \text{ A}$  pendant 30 min.  $\Delta t = 1\,800 \text{ s}$  ;  $Q = 0,50 \times 1\,800 = \mathbf{9,0 \times 10^2 \text{ C}}$  ;  $n(\text{e}^-) = 900 \div 96\,500 = 9,33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . À la cathode,  $n(\text{Cu}) = 9,33 \times 10^{-3} \div 2 = 4,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , donc  $m(\text{Cu}) = 4,66 \times 10^{-3} \times 63,5 = \mathbf{0,30 \text{ g}}$ . À l'anode,  $n(\text{Cl}_2) = 4,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ , soit  $V = 4,66 \times 10^{-3} \times 24 = \mathbf{0,11 \text{ L}}$  (volume molaire  $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



À intensité constante (0,50 A), la masse de cuivre déposée est proportionnelle à la durée : environ 9,9 mg par minute.

## Applications de l'électrolyse

**Accumulateurs.** Un accumulateur (batterie rechargeable) fonctionne en pile à la décharge et en électrolyseur à la charge. Les électrodes gardent leur polarité (+ et -), mais leurs rôles s'inversent : l'électrode négative est l'anode à la décharge et la cathode à la charge.



Un accumulateur : pile à la décharge, électrolyseur à la charge. Le courant sort par la borne + à la décharge et y entre à la charge.

**Dépôts métalliques.** Le cuivrage, le nickelage, l'argenture et le zingage consistent à recouvrir un objet relié à la borne - (cathode) d'une fine couche de métal protectrice ou décorative. **Affinage** du cuivre : une anode de cuivre impur se dissout, du cuivre très pur se dépose à la cathode. **Industrie** : fabrication de l'aluminium, du dichlore, de la soude, du dihydrogène par électrolyse de l'eau.

### ERREUR FRÉQUENTE

Ne pas dire « l'anode est toujours le pôle + » : dans une pile l'anode est le pôle -, dans un électrolyseur elle est reliée au + du générateur. Retiens : **anode = oxydation**,

**cathode = réduction**, dans tous les cas. N'oublie pas non plus que la masse réelle déposée peut être inférieure à la masse théorique (rendement faradique inférieur à 100 %).

## L'essentiel à retenir

---

- Une électrolyse est une transformation forcée : un générateur impose le sens opposé à l'évolution spontanée ;  $Q_r$  s'éloigne de  $K$ .
- Anode = oxydation, reliée à la borne + ; cathode = réduction, reliée à la borne –.
- Les électrons circulent dans les fils, les ions dans la solution : cations vers la cathode, anions vers l'anode.
- $Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$  ;  $n(X) = n(e^-) \div z$  ;  $m = M \times I \times \Delta t \div (z \times F)$ .
- Un accumulateur est une pile à la décharge et un électrolyseur à la charge.
- Applications : dépôts métalliques, affinage, production de dihydrogène, dichlore, aluminium.