

# FONCTIONNEMENT ET UTILISATION D'UN ÉLECTROLYSEUR

Rebecca Guélin

**Objectifs** Comprendre comment il est possible de faire évoluer un système chimique dans le sens contraire de son sens d'évolution spontané en imposant une tension électrique entre deux électrodes plongeant dans une solution électrolytique. Appréhender quelques-unes des applications industrielles de l'électrolyse.

**Term STL (Spécialités PCM et SPCL)** Transformation chimique de la matière / réactions d'oxydo-réduction

**Notions et contenus** Réaction d'oxydo-réduction ; demi-pile, pile, anode, cathode.

**Synthèse chimique / aspect microscopique**

**Notions et contenus** Électrolyse, électrosynthèse, applications courantes, rendement faradique

**Compétences mobilisées** S'approprier APP  
Analyser ANA  
Réaliser REA  
Valider VAL  
Communiquer COM

## L'électrolyse, une solution pour protéger l'environnement

L'étude des réactions forcées permet de mettre en place des procédés industriels permettant de produire des espèces chimiques (hydrogène, dichlore, soude, etc.), de traiter des métaux comme le cuivre, le fer ou encore de fabriquer des accumulateurs, en accord avec le respect des principes de la chimie verte.

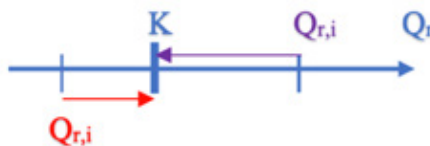
Production d'hydrogène électrocatalysé par des complexes de cobalt. On voit ici une cellule d'électrolyse avec l'électrode de travail en carbone (barreau noir) et l'électrode de référence. L'hydrogène est un vecteur énergétique prometteur pour notre siècle qu'il faut produire à partir de sources d'énergie renouvelable. ©Perrin Emmanuel – CNRS photothèque



## POUR BIEN DÉMARRER!

### Quelques rappels

Une transformation spontanée s'effectue sans apport d'énergie. Le système évolue spontanément de façon à ce que le quotient de réaction tende vers la valeur de la constante d'équilibre :



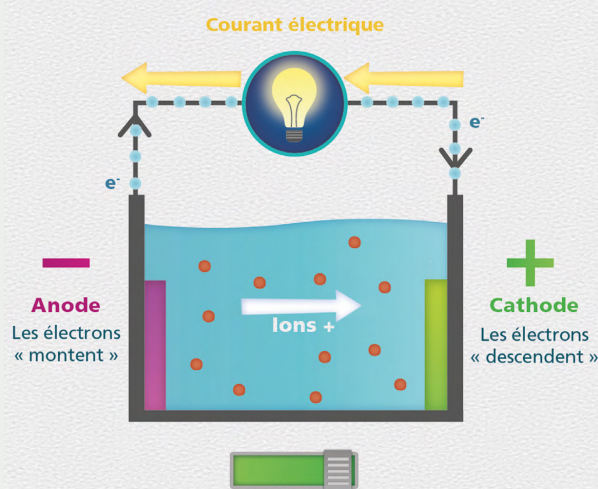
### Document 1 : Electrochimie, une science des interfaces

Le courant électrique est un mouvement ordonné de charges électriques dans un milieu conducteur. Dans les métaux, le transport des charges électriques est assuré par les électrons. Dans les solutions électrolytiques, ce transport est assuré par les ions. Les électrons ne peuvent pas exister seuls en solution et les ions ne peuvent pas pénétrer dans les métaux. En revanche, lorsqu'un ion arrive près d'une interface entre un métal et une solution électrolytique, il peut recevoir ou céder un ou des électrons. Ce faisant, il change de nature chimique.

[www.palais-decouverte.fr/fileadmin/fileadmin\\_Palais/fichiersContribs/ressources-en-ligne/revue-decouverte/complements/343\\_dec\\_06/PMILLET\\_n343\\_p17-25\\_w.pdf](http://www.palais-decouverte.fr/fileadmin/fileadmin_Palais/fichiersContribs/ressources-en-ligne/revue-decouverte/complements/343_dec_06/PMILLET_n343_p17-25_w.pdf)

### Document 2 : Cas d'une pile

Les réactions chimiques internes à la cellule alimentent le circuit extérieur en électricité pour l'appareil de consommation du courant, résumé ici par une ampoule électrique – qu'on peut allumer grâce à la pile. Selon ce principe, de nombreux types de dispositifs ont été construits, des piles, des batteries, etc.



- 1° L'anode libère des électrons (-) vers la cathode vers le circuit extérieur.
- 2° L'anode, alors devenue positive, va chercher à retrouver sa neutralité, libère des ions (+) vers la cathode par le bain d'électrolyte.
- 3° La cathode, elle en excès de charge (-) du à l'arrivée des électrons par le circuit, est alors rééquilibrée par l'arrivée des ions (+).

D'après « Le transport ou le stockage de l'énergie électrique »

[www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie-climat-junior\\_chapitre5.pdf](http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie-climat-junior_chapitre5.pdf)



**Document 3 : Quantité d'électricité**

La quantité d'électricité  $Q$  (en Coulomb (C)) peut s'exprimer en fonction :

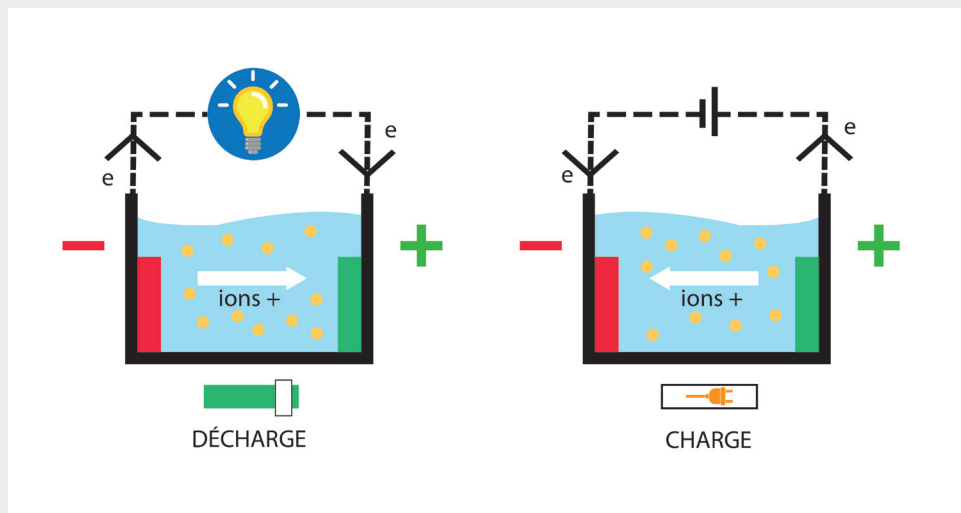
- de l'intensité  $I$  du courant (A) et de la durée  $\Delta t$  (s) :  $Q = I \times \Delta t$
- de la quantité de matière d'électrons échangés et de la constante de Faraday,  $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $Q = n(e^-) \times F$

**Partie A : Électrolyse : comment recharger une batterie ?**

Pour recharger une batterie, il faut forcer la transformation à se faire dans le sens inverse de celui dans lequel elle se faisait spontanément.

**Document 4 : Principe de charge et décharge d'une batterie**

Certaines piles peuvent être rechargées (on les appelle alors « batteries »). L'ampoule est remplacée par un générateur de courant continu. Les réactions chimiques se font en sens inverse et reconstituent ainsi les électrodes (au moins partiellement) au cours de la charge. La batterie est prête à fonctionner de nouveau.



D'après « Le transport ou le stockage de l'énergie électrique »  
[www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie-climat-junior\\_chapitre5.pdf](http://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie-climat-junior_chapitre5.pdf)

**1** APP Comparer les conversions d'énergie qui se produisent lors de la charge et de la décharge de la batterie.

.....

.....

.....

**2** APP-ANA/RAI En vous appuyant sur le sens de déplacement des électrons indiqué sur chacun des schémas du Document 4 :

a. Indiquer le sens du courant dans le cas de la charge et dans le cas de la décharge.

.....  
 .....

b. Repérer l'électrode siège de la réduction (appelée cathode) et l'électrode siège de l'oxydation (appelée anode) dans le cas de la charge d'une part et de la décharge d'autre part.

**Remarque :**

Lors de la charge, comme lors de la décharge, l'Oxydation se fait à l'Anode et la Réduction se fait à la Cathode. Les Cations se dirigent vers la Cathode et les Anions vers l'Anode.

Moyen mnémotechnique : **voyelle-voyelle** et **consonne-consonne**

.....  
 .....

**3** ANA Vérifier que les réactions se font en sens inverse sur chacune des électrodes lorsqu'on remplace la lampe par un générateur.

.....  
 .....

## Partie B : Galvanisation de l'acier

La corrosion des métaux, comme l'oxydation du fer contenu dans l'acier au contact de l'oxygène contenu dans l'air ou de l'eau sont un problème majeur pour les industriels. Ainsi, on estime que 20 % de l'acier produit est utilisé pour remplacer les pièces corrodées.



La corrosion - © Suez

### Document 5 : Protéger les structures marines !

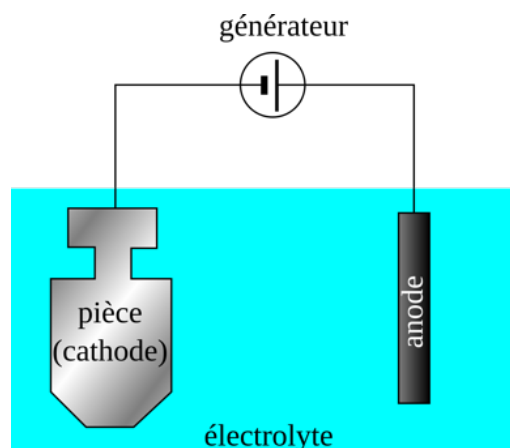
La mer est un milieu corrosif, au-delà de tout ce qu'on peut imaginer : rien ne lui résiste ! L'acier reste le matériau de structure privilégié des constructeurs de bateaux, mais il rouille en quelques années. Les structures marines réalisées essentiellement en acier doivent donc être protégées de la corrosion par des revêtements et des systèmes de protection cathodique.

D'après « Chimie et construction navale »

[www.mediachimie.org/sites/default/files/transports\\_p93.pdf](http://www.mediachimie.org/sites/default/files/transports_p93.pdf)



Pour réaliser le revêtement d'une pièce en acier, on réalise le montage suivant où l'électrolyte est constitué de 500 mL d'une solution de sulfate de zinc à  $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et l'anode d'une lame de zinc.



- 4 APP Indiquer le sens du courant et le sens de circulation des électrons sur le montage.

5 ANA-RAI Vérifier qu'avec un tel branchement, la pièce pourra être zinguée.

.....

.....

.....

6 APP Écrire les équations des réactions électrochimiques ayant lieu à l'anode et à la cathode de l'électrolyseur.

.....

.....

.....

7 ANA-RAI Un courant d'intensité  $I = 650 \text{ mA}$  circule dans l'électrolyseur pendant 2,00 h. Montrer que la quantité de matière de zinc déposée sur la lame de fer est  $n(\text{Zn}) = 2,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

.....

.....

.....

8 ANA-RAI En déduire la masse de zinc déposée sur la lame de fer ainsi galvanisée.  
Pour mémoire :  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

.....

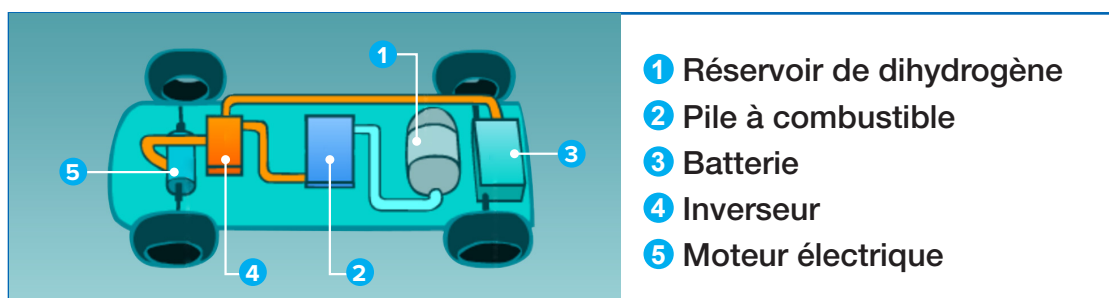
.....

.....



## Partie C : Électrolyse de l'eau

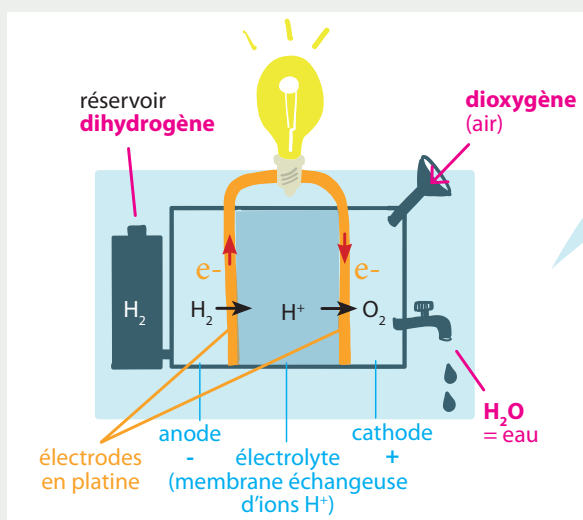
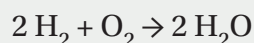
Les voitures électriques fonctionnent à l'aide d'une pile à combustible à hydrogène. Celles-ci n'émettent que de la vapeur d'eau lors de leur fonctionnement. L'électrolyse de l'eau est un procédé permettant de produire du dihydrogène décarboné, c'est-à-dire sans émission de gaz à effet de serre tel que le dioxyde de carbone.



Fonctionnement d'une voiture à hydrogène

### Document 6 : La pile à hydrogène

La pile présente deux compartiments alimentés par du dihydrogène à l'anode et de l'air à la cathode. Quand la pile débite, la réaction globale est la même réaction que celle de la combustion directe soit :



D'après « Qu'est-ce que l'hydrogène vert ? »

[www.mediachimie.org/actualite/qu'est-ce-que-l'hydrogene-«-vert-»](http://www.mediachimie.org/actualite/qu'est-ce-que-l'hydrogene-«-vert-»)

Image : La pile à hydrogène

[www.mediachimie.org/ressource/h2o-ou-comment-la-synthese-de-l'eau-conduit-a-la-pile-a-hydrogene](http://www.mediachimie.org/ressource/h2o-ou-comment-la-synthese-de-l'eau-conduit-a-la-pile-a-hydrogene)



**Document 7 : Électrolyse de l'eau**

Dans le cas de l'électrolyse de l'eau acide, l'électrolyte utilisé est l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Mélangé à l'eau, il s'y dissout et s'y dissocie en libérant deux protons ( $H^+$ ) pour un anion sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) selon :  $H_2SO_4 \rightarrow 2 H^+ + SO_4^{2-}$

Lorsque l'on ferme l'interrupteur, les molécules d'eau présentes dans la solution électrolytique se décomposent selon :



et les protons se réduisent selon :

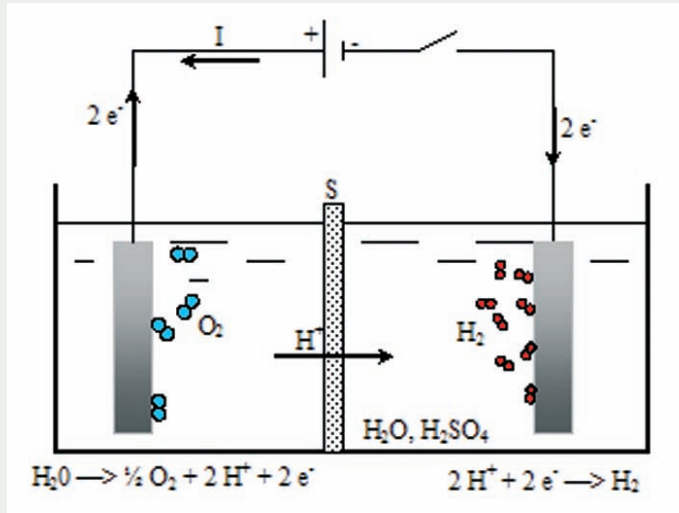


Schéma du principe d'une cellule d'électrolyse de l'eau

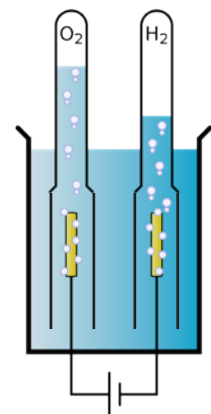
D'après « Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau sur membrane acide »  
[www.mediachimie.org/ressource/production-d-hydrogene-par-electrolyse-de-l'eau-sur-membrane-acide](http://www.mediachimie.org/ressource/production-d-hydrogene-par-electrolyse-de-l'eau-sur-membrane-acide)



**9** APP Après avoir écrit l'équation de la réaction globale ayant lieu dans l'électrolyseur, comparer les transformations se produisant lors du fonctionnement de la pile à hydrogène (Document 6) et dans l'électrolyseur (Document 7).

**10** ANA-RAI Donner le rôle de l'acide sulfurique contenu dans l'électrolyte.

**11** APP Sur le schéma de l'électrolyseur ci-contre, préciser les interfaces correspondant à l'anode et à la cathode.





- 12 ANA-RAI Un électrolyseur est alimenté par un courant d'intensité  $I = 500 \text{ mA}$  pendant une durée  $\Delta t = 15 \text{ min}$ . Calculer le volume de gaz formé à la cathode attendu à la fin de l'électrolyse sachant que le volume d'une mole de gaz est  $V_{\text{mol}} = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 13 REA Le volume de gaz formé à la cathode est évalué à 42 mL. Calculer le rendement  $\eta$  de l'électrolyse,  $\eta = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}}}{V(\text{H}_2)_{\text{maximal}}}$

- 14 VAL Énoncer au moins une raison pour expliquer la valeur du rendement  $\eta$ .

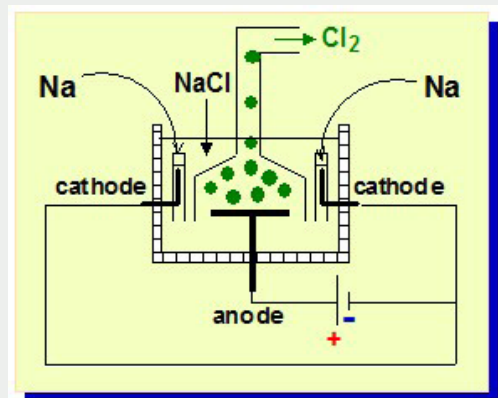
## POUR ALLER PLUS LOIN

### Document 8 : Électrolyse du chlorure de sodium fondu

Considérons un bain de NaCl fondu à 800 °C. Plongeons dans ce bain deux électrodes inertes portées à un certain potentiel au moyen d'une source de courant continu (batterie ou accumulateur ou générateur de courant continu). La source de courant se comporte comme une pompe à électrons qui soutire constamment des électrons à l'électrode positive et les envoie à l'électrode négative.

On voit que l'électrolyse a transformé le NaCl en sodium métallique et en chlore gazeux.

Ce type d'électrolyse est utilisé industriellement pour la préparation d'éléments difficiles à obtenir par voie chimique, comme c'est le cas notamment pour les métaux très électropositifs, alcalins et alcalino-terreux. Il faut éviter tout contact avec l'humidité qui entraînerait une oxydation immédiate du métal avec dégagement d'hydrogène.



[https://www.aclg.be/Create/Redox2emeEprv2011\\_CG/page\\_22.htm](https://www.aclg.be/Create/Redox2emeEprv2011_CG/page_22.htm)



- 15 APP Après avoir identifié les porteurs de charges responsables de la circulation du courant dans les fils électriques d'une part et dans l'électrolyte d'autre part, indiquer leur sens de déplacement sur le schéma du Document 8.

**16** ANA/RAI Expliquer pourquoi le chlorure de sodium doit être fondu pour réaliser l'électrolyse.

**17** APP Écrire les demi-équations redox se produisant à l'anode et à la cathode, ainsi que l'équation de la réaction ayant lieu lors du fonctionnement de l'électrolyse.

**18** APP Expliquer pourquoi tout contact avec l'humidité doit être évité. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui aurait lieu si le sodium était mis en présence d'humidité.

## Activité expérimentale : Électrolyse à anode soluble : principe du raffinage du cuivre

Le cuivre est utilisé pour ses qualités de conducteur électrique et thermique, et pour sa résistance à la corrosion. La conductibilité électrique dépend de sa pureté et pour certaines applications, il faut une pureté de l'ordre de 99,99 %. Le raffinage du blister issu des minerais de cuivre se fait par électrolyse. La solution électrolytique contient des ions cuivre (II) et de l'acide sulfurique. L'anode est constituée de blister. La cathode est formée de feuille mince de cuivre raffiné. L'électrolyse se fait sous une tension de 0,25 à 0,4 V. Ce procédé permet d'obtenir une teneur en cuivre de 99,95 à 99,99 % sur la cathode.

Antonella Zazzera, *Particolare Quadro XXXV/D18*,  
2018-19, détail, fils de cuivre 60 x 40,5 x 3 cm  
© Antonelle Zazzera



**19** REA Peser un morceau de fil de cuivre destiné à être raffiné.

**20** ANA/RAI-REA Réaliser un montage de l'électrolyseur permettant de raffiner le cuivre contenu dans un fil de cuivre en utilisant :

- une électrode en graphite et le fil de cuivre plongeant dans un bécher contenant 30 mL d'une solution de sulfate de cuivre à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et 2 mL d'acide sulfurique à  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- un générateur de courant continu variable ;
- un ampèremètre ;
- un voltmètre placé aux bornes des électrodes.

- 21 REA Fermer le circuit et fixer la tension du générateur à 0,4 V. Déclencher le chronomètre.
- 22 REA Relever la tension U aux bornes des électrodes et l'intensité I du courant toutes les 5 minutes pour en faire une moyenne sur une durée  $\Delta t = 30$  min.
- 23 REA Noter les valeurs relevées dans un tableau approprié.

24 REA Faire le schéma du montage et y indiquer le sens du courant et celui de circulation des électrons.

25 APP Identifier l'anode et la cathode.

26 APP Énoncer le fait expérimental qui justifie l'expression « électrolyse à anode soluble ».

27 APP Compte-tenu des observations expérimentales, écrire les équations des réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode.

28 REA Sortir le fil de cuivre et le repeser après l'avoir séché délicatement. Noter sa masse  $m(\text{Cu})_{exp}$ .

29 ANA/RAI Utiliser la valeur moyenne du courant  $I_{moy}$  et la durée  $\Delta t$  de l'électrolyse pour calculer la masse maximale  $m(\text{Cu})_{max}$  de cuivre disparue à l'anode.

30 REA Calculer le rendement  $\eta$  de l'électrolyse  $\eta = \frac{m(\text{Cu})_{exp}}{m(\text{Cu})_{max}}$ .

## Partie A : Électrolyse : comment recharger une batterie ?

**1.** Décharge de la batterie (pile) : énergie chimique convertie en énergie électrique.  
Charge de la batterie (électrolyse) : énergie électrique convertie en énergie chimique.

**2.** Dans les deux cas, le courant circule en sens inverse de celui des électrons.  
La réduction se fait toujours à la surface de l'électrode qui reçoit les électrons. L'électrode siège de la réduction (cathode) est de polarité (+) lors de la décharge, de polarité (-) lors de la charge. L'électrode siège de l'oxydation (anode), à la surface de laquelle s'effectue la perte d'électrons est de polarité (-) lors de la décharge, de polarité (+) lors de la charge.

**3.** Dans le cas de la charge, l'électrode de polarité (+) est la cathode, siège d'une réduction. Lorsqu'on remplacera la lampe par le générateur, l'électrode de polarité (+) deviendra l'anode : l'espèce précédemment réduite sera alors oxydée.

Remarque : lors de la décharge (fonctionnement en pile), les électrons circulent spontanément de l'électrode de polarité (-) vers celle de polarité (+); lors de la charge (fonctionnement en électrolyse), les électrons se dirigent vers l'électrode branchée à la borne (-) du générateur.

## Partie B : Galvanisation de l'acier

**4.** Sens du courant : de la borne + vers la borne - du générateur (à l'extérieur) ; sens des électrons : sens inverse de celui du courant.

**5.** Pour former du zinc métallique à la surface du fer, la réduction de l'ion zinc(II) doit se faire sur la pièce en acier : elle doit constituer la cathode, sur laquelle le générateur envoie les électrons, donc branchée à la borne (-) du générateur. La lame de zinc, branchée à la borne (+) du générateur subira l'oxydation.

**6.** Anode (lame de zinc) :



Cathode (pièce de fer) :

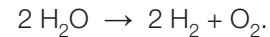


**7.**  $Q = I \times \Delta t$  et  $Q = n(\text{e}^{-}) \times F$  or  $n(\text{Zn}) = n(\text{e}^{-})/2$  donc :  
 $n(\text{Zn}) = I \times \Delta t / (2 \times F)$ . Soit  $n(\text{Zn}) = 2,42 \cdot 10^{-2}$  mol.

**8.**  $m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \times M(\text{Zn}) = 1,59$  g.

## Partie C : Électrolyse de l'eau

**9.** En combinant les demi-équations redox, dans l'électrolyseur il se produit :



La transformation qui se fait dans l'électrolyseur est l'inverse de celle qui se fait dans la pile à hydrogène.

**10.** Les ions libérés par l'acide sulfurique permettent une meilleure conductivité de l'électrolyte.

**11.** Anode : siège de l'oxydation (formation de  $\text{O}_2$ );  
cathode : siège de la réduction (formation de  $\text{H}_2$ ).

**12.**  $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \times V_{\text{mol}}$

avec  $n(\text{H}_2) = n(\text{e}^{-})/2 = (I \times \Delta t) / 2 \times F = 2,3 \cdot 10^{-3}$  mol

soit  $V(\text{H}_2) = 5,6 \cdot 10^{-2}$  L

**13.**  $\eta = \frac{V(\text{H}_2)_{\text{produit}}}{V(\text{H}_2)_{\text{maximal}}} = 0,75$  soit 75 %.

**14.** Pertes par effet Joule, incertitude sur la mesure du volume de gaz, variation du courant lors de l'électrolyse, etc.

## Pour aller plus loin

**15.** Les électrons circulent dans les parties métalliques (fils et électrode) à l'extérieur du générateur de sa borne (-) vers sa borne (+).

Dans la solution, les ions sodium (Cations) se déplacent vers la Cathode (l'électrode de polarité (-)), les ions chlorure (Anions) se déplacent vers l'Anode (l'électrode de polarité (+)).

**16.** L'état liquide obtenu avec le chlorure de sodium fondu permet une certaine mobilité des ions pour assurer la conductivité dans l'électrolyte, contrairement à l'état solide.

**17.** Anode, Oxydation :  $2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-}$

Cathode, Réduction :  $\text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Na(s)}$

Équation-bilan :  $2 \text{Cl}^{-}(\text{aq}) + 2 \text{Na}^{+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{Na(s)}$

**18.**  $\text{Na(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{e}^{-}$

$2 \text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

Equation-bilan :  $2 \text{Na(s)} + 2\text{H}^{+}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Na}^{+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

## Activité expérimentale

19. Pesée.

20. Manipulation (branchement : l'électrode de graphite sur laquelle doit se déposer le cuivre pur est le siège de la réduction, donc branchée sur la borne (-) du générateur ; le fil de cuivre à purifier doit subir l'oxydation, donc être branché sur la borne (+) du générateur).

21. Manipulation.

22. Manipulation.

23. Manipulation.

24.

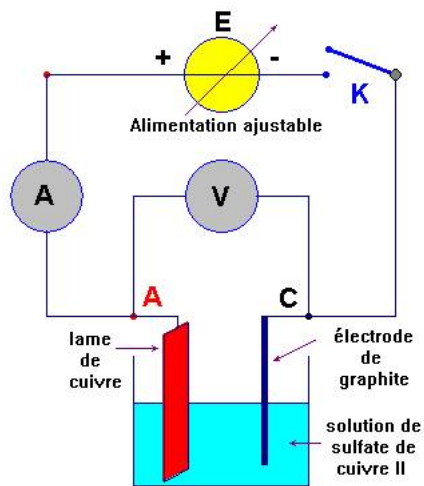


Image : <https://guy-chaumeton.pagesperso-orange.fr/tstp09chc.htm>

25. Anode : fil de cuivre à purifier.  
Cathode : électrode de graphite.

26. Le cuivre s'oxyde à l'anode en ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ , la masse du fil de cuivre diminue au cours de l'électrolyse. Par abus de langage, on parle d'anode soluble, mais le cuivre métallique ne se dissout pas !

27. Anode :  $\text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$   
Cathode :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$

28.  $m(\text{Cu})_{\text{pesée}}$

29.  $m(\text{Cu})_{\text{max}} = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = n(\text{e}^-) \times M(\text{Cu}) / 2$   
 $= I \times \Delta t \times M(\text{Cu}) / (2 \times F)$

30.  $\eta = \frac{m(\text{Cu})_{\text{exp}}}{m(\text{Cu})_{\text{maximal}}}$