

David Soissons

Objectifs Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.

Déterminer les variations de quantité de matière à partir de la durée de l'électrolyse et de la valeur de l'intensité du courant. Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur.

Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés.

Terminale spécialité - Sciences physiques et chimiques **Constitution et transformations de la matière**

Thème 3 • Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.

Partie C • Forcer le sens d'évolution d'un système.

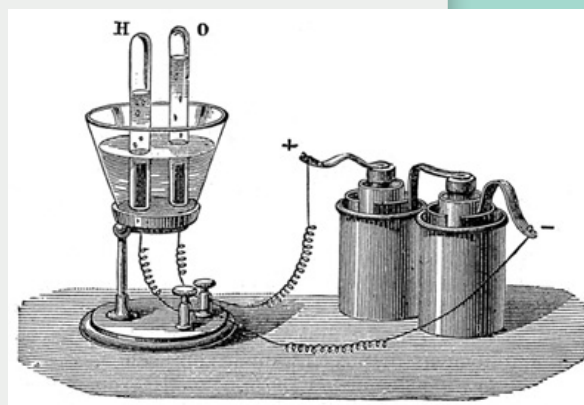
Notions et contenus Passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique.
Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur.

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

L'ÉLECTROLYSE, UN PROCESS LARGEMENT RÉPANDU

Malgré son coût énergétique, l'électrolyse est largement utilisée dans l'industrie chimique, notamment pour préparer et purifier des métaux et non-métaux. D'autres applications jouent également un rôle important dans l'industrie de l'électrolyse. Les procédés de fabrication d'aluminium Al, de dichlore Cl₂, de dihydrogène H₂ ou d'eau oxygénée H₂O₂ utilisent cette technologie. L'électrolyse trouve aussi sa place dans d'autres domaines comme ceux de la protection contre la corrosion ou de la conservation d'anciens objets (en archéologie notamment).

Cette activité a pour but de décrire le fonctionnement d'une électrolyse et d'illustrer ses domaines d'applications.



Décomposition de l'eau par le courant électrique.

© <http://le.compendium.pages.perso-orange.fr/voltametres.htm>

POUR BIEN DÉMARRER!

Choisir la ou les bonnes réponses :

Questions	Réponse A	Réponse B	Réponse C
1. Un oxydant :	cède un électron e ⁻	capte électron e ⁻	cède un ion H ⁺
2. À la cathode se produit :	une oxydation.	une réduction.	une réaction acido-basique.
3. Dans les fils électriques, les porteurs de charge sont :	les ions.	les électrons.	les atomes.
4. Soit la demi-équation électronique suivante : $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$			
a) Il s'agit :	d'une réduction.	d'une oxydation.	d'une réaction acido-basique.
b) L'oxydant est :	H ⁺	MnO ₄ ⁻ (aq)	Mn ²⁺ (aq)
c) Le couple d'oxydo-réduction s'écrit :	H ₂ O / H ₃ O ⁺	Mn ²⁺ (aq) / MnO ₄ ⁻ (aq)	MnO ₄ ⁻ (aq) / Mn ²⁺ (aq)
5. Si pour un équilibre donné Q _r < K alors,	le système évolue dans le sens direct.	le système évolue dans le sens indirect.	le système est à l'état d'équilibre.

Partie A : Fonctionnement d'un électrolyseur

Document 1 : L'électrolyse, une transformation forcée

Les travaux de Svante August Arrhenius (chimiste suédois, 1859-1927), Prix Nobel de chimie en 1903 sur la dissociation électrolytique, constituent les bases de la chimie physique et de l'électrochimie. Il prouve que dans les solutions électrolytiques, les composés chimiques dissous sont dissociés en ions, même en l'absence de courant traversant la solution.

Dans le cas d'une pile, un transfert spontané et indirect d'électrons a lieu entre le réducteur d'un couple oxydant/réducteur et l'oxydant d'un autre couple, par l'intermédiaire d'un circuit électrique. La réaction d'oxydoréduction qui a ainsi lieu crée un courant dans le circuit. La transformation de l'énergie chimique en énergie électrique s'effectue spontanément, sans avoir besoin de forcer la réaction.

Une réaction d'électrolyse permet à l'inverse la conversion d'énergie électrique en énergie chimique, en utilisant les électrons fournis par un générateur de courant continu et par conséquent un transfert d'électrons entre le réducteur et l'oxydant.

Une électrolyse est utilisée lorsque les réactifs de départ ne peuvent évoluer spontanément pour former les produits souhaités.

D'après CNRS,

www.cnrs.fr/cnrs-images/chimieaulycee/THEMES/electrolyse/principe.htm



1 APP Définir ce que l'on appelle solution électrolytique.

.....

.....

2 ANA/RAI Préciser les grandes différences entre une pile et une électrolyse.

.....

.....

.....

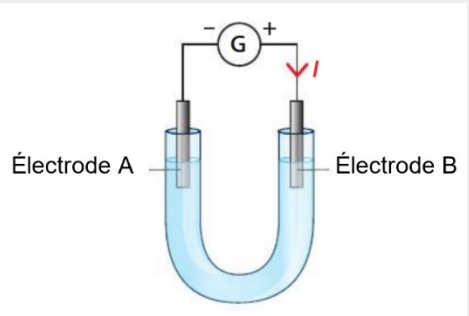
3 ANA/RAI/VAL Justifier pourquoi on parle de transformation forcée.

.....

.....

Document 2 : Mise en évidence expérimentale

Le professeur réalise sous hotte l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre dont le schéma est donné ci-contre :



Données :

- l'élément cuivre métallique est solide de couleur rouge-orangée ;
- l'eau de brome contient le brome diatomique Br_2 dissous dans l'eau, formant un mélange orange intense ;
- couples Ox/Red : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$; $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$.

4 ANA/RAI Établir l'équation de la réaction d'oxydoréduction susceptible de se produire dans la solution.

5 REA Exprimer puis calculer le quotient réactionnel initial $Q_{r,0}$ associé à la réaction.

6 RAI/VAL Sachant que la valeur du quotient réactionnel à l'équilibre vaut $Q_{r,\text{éq}} = K = 8,3 \times 10^{-26}$, discuter de l'avancement de la réaction. Valider à partir de l'expérience.

7 ANA/RAI Le professeur met en route l'électrolyse en allumant le générateur. Noter les observations puis préciser les espèces chimiques produites aux électrodes.

8 ANA/RAI Établir l'équation des demi-réactions électroniques ayant lieu aux électrodes A et B en précisant s'il s'agit d'une réduction ou d'une oxydation.

9 RAI/VAL Représenter alors sur le schéma Document 2 le sens de circulation des électrons dans les fils et vérifier la cohérence avec la polarité du générateur.

Partie B : Applications de l'électrolyse

1. PRODUCTION DE L'ALUMINIUM PAR ÉLECTROLYSE

Document 3 : Comment faire des casseroles avec de la bauxite ?

La bauxite est un minerai qui tient son nom du village les Baux-de-Provence dans les Bouches-du-Rhône. Broyé et traité à la soude par le procédé Bayer, on purifie la bauxite après précipitation et calcination afin d'obtenir l'alumine Al_2O_3 qui va servir à préparer le métal.

L'aluminium est un métal léger de faible densité (2,7) et reste brillant grâce à une couche très fine transparente de son oxyde Al_2O_3 stable qui le protège de la corrosion. C'est pourquoi on l'utilise pour faire des ustensiles de cuisine, des canettes et même des avions et automobiles.

Ce fut un jeune ingénieur français, Paul-Louis Toustaint Hérault qui, dans la tannerie familiale, eut l'idée en 1885, de dissoudre l'alumine issue de la bauxite, dans un mélange fluoré de cryolithe $\text{AlNa}_3\text{F}_6 + \text{CaF}_2$ qui reste liquide à 950 °C. Puis, à l'aide

d'une des premières dynamos de Gramme, il fit subir à ce mélange une électrolyse avec des électrodes en carbone pour obtenir à la cathode de l'aluminium liquide. À des milliers de kilomètres, Charles Martin Hall aux États-Unis eut la même idée, d'où le procédé maintenant utilisé dit Hall-Hérault.

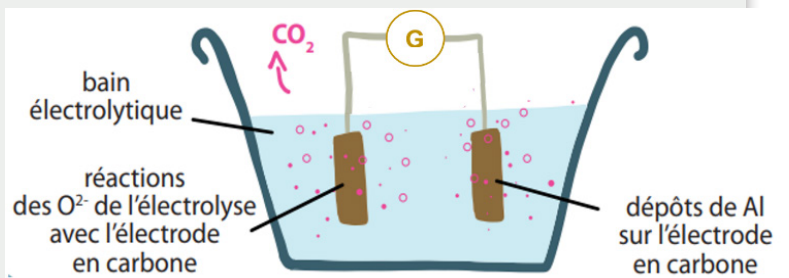


Figure 1 : Schéma de l'électrolyse lors du procédé Hall-Hérault

D'après Médiachimie, « Comment-faire-des-casseroles-avec-de-la-bauxite », www.mediachimie.org/ressource/comment-faire-des-casseroles-avec-de-la-bauxite-lelectrolyse



10 APP Indiquer les avantages de l'utilisation de l'aluminium dans l'industrie.

11 ANA/RAI Établir la réaction de dissolution de l'alumine dans le mélange fluoré de cryolithe. On rappelle que l'ion formé par l'oxygène est l'ion oxyde O^{2-} .

12 APP/ANA/RAI Établir, à l'aide de la Figure 1 du Document 3, les équations ayant lieu aux électrodes.

13 ANA/RAI Dédurre l'équation de la réaction symbolisant le procédé Hall-Hérault à partir de l'alumine.

14 RAI/REA Reproduire la Figure 1 en précisant la polarité de la pile et le sens de circulation des électrons.

Document 4 : Production d'aluminium dans le monde

En 1887, Alfred Rangod, dit Péchiney, dans son usine de Salindres lance la production industrielle. L'entreprise « Péchiney » devint un fleuron de l'industrie avec une maîtrise internationale des cuves d'électrolyse dont les dernières vers 1990. Par exemple, la AP 50 fonctionne sous 4 V et 300 000 A et délivre une puissance $P = 1200 \text{ kW}$. La production de globale d'une tonne d'aluminium depuis le traitement de la bauxite dégage 3,5 t de CO_2 . Le recyclage du métal est source d'une grande économie d'énergie et limite le rejet de CO_2 car l'aluminium de seconde fusion n'exige que 3 MWh/t et ne dégage qu'une tonne de CO_2 .

D'après Médiachimie, « Comment-faire-des-casserolles-avec-de-la-bauxite »

Document 5 : Charge électrique

Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur débite un courant d'intensité I constante pendant une durée Δt , une charge électrique Q traverse l'électrolyseur :

$$Q = I \times \Delta t \quad \text{avec } Q \text{ en coulomb (C); } I \text{ en ampère (A) et } \Delta t \text{ en seconde (s).}$$

Cette charge électrique Q est telle que :

$$Q = n(e^-) \times N_A \times e \quad \text{avec } n(e^-); \text{ la quantité d'électrons échangés, en mole; } N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}; e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ la charge électrique élémentaire.}$$

15 APP/ANA/RAI/REA Déterminer la masse m_b de bauxite nécessaire à la production d'une tonne d'Aluminium sachant que la bauxite contient en moyenne 75 % en masse d'alumine.

On donne : $M(\text{Al}) = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et que $M(\text{Bauxite}) = 102,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

16 APP/ANA/RAI/REA Déterminer la durée de l'électrolyse d'une tonne d'alumine.

17 RAI/REA En déduire l'énergie consommée.

18 VAL/COM Justifier la phrase écrite en gras dans le Document 4.

2. ÉLECTROLYSE AU SERVICE DE LA CHIMIE VERTE

Il est très fréquent d'entendre parler de pile à hydrogène, de voitures à hydrogène, de véhicule « propre », de mobilité hydrogène, de mobilité verte, d'hydrogène vecteur d'énergie, d'hydrogène gris ou vert... Mais de quel hydrogène parle-t-on ?

Document 6 : Dans quel cas l'hydrogène est-il « vert » ?

La dénomination de l'hydrogène provient de sa source de production. Si elle provient d'une centrale à charbon, d'une centrale à fuel lourd ou au gaz, cet hydrogène reste gris ! Si la source d'électricité est elle-même décarbonée et renouvelable, courant électrique provenant de barrages hydrauliques, d'éoliennes ou de panneaux solaires, on parle d'hydrogène vert.

Le grand intérêt de cette électrolyse est de permettre le stockage de l'énergie sous forme de dihydrogène pour ces sources intermittentes d'énergie avant de récupérer ultérieurement l'énergie *via* sa combustion dans une pile à combustible ou dans un moteur. C'est en ce sens que l'hydrogène vert participera à la transition énergétique.

D'après Médiachimie,

www.mediachimie.org/actualite/qu'est-ce-que-l'hydrogene-vert



Document 7 : L'électrolyse de l'eau : une découverte du XIX^e. H₂O ou comment la synthèse de l'eau conduit à la pile à hydrogène ?

XIX^e siècle : L'électrolyse de l'eau

ÉLECTROLYSEUR

énergie électrique ⚡

énergie chimique

énergie thermique

$$\text{H}_2\text{O (l)} \xrightarrow{\text{énergie électrique}} \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$$

Le principe de l'électrolyse

Décomposition de l'eau par électrolyse par Schönbein (1802) puis sir H Davy (1838).

D'après Médiachimie,

www.mediachimie.org/sites/default/files/FR-reactions-pile.pdf



19 APP Définir ce que l'on appelle hydrogène vert et préciser son moyen de production.

.....

.....

.....

20 APP/RAI Préciser la conversion d'énergie ayant lieu lors d'une électrolyse.

.....

.....

21 APP/RAI Préciser à quelle électrode se forme le dihydrogène et justifier la différence des volumes de dioxygène et diazote observée dans l'illustration.

.....

.....

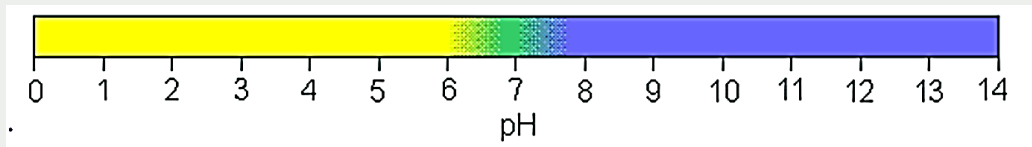
.....

Document 8 : Mise en évidence expérimentale

Matériels à disposition :

- Électrolyseur
- 2 tubes à essais
- Générateur de courant
- BBT
- Solution de sulfate de sodium à 0,50 mol.L⁻¹

Données : diagramme de prédominance du BBT



22 RAI Indiquer le rôle de la solution de sulfate de sodium.

.....

.....

23 APP/RAI Proposer un protocole expérimental permettant de vérifier la nature des gaz formés aux électrodes ainsi que les deux demi-équations électroniques qui s'y produisent.

.....

.....

.....

24 REA/ANA/RAI/VAL Réaliser l'expérience puis justifier les réactions ayant lieu aux électrodes, les deux couples Ox/Red mise en jeu et retrouver l'équation d'oxydoréduction.

.....

.....

.....

POUR BIEN DÉMARRER !

1 : B ; 2 : B ; 3 : B ; 4a) : A ; 4b) : B ; 4c) : C ; 5) : A.

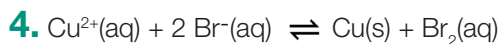
Partie A : Fonctionnement d'un électrolyseur

1. Solution qui conduit le courant électrique dont les porteurs de charges sont des ions.

2.

	Réaction oxydoréduction	Conversion d'énergie
Pile	Spontanée, produit du courant	$E_{\text{chimique}} \rightarrow E_{\text{électrique}}$
Électrolyse	Non spontanée / provoquée par un générateur	$E_{\text{électrique}} \rightarrow E_{\text{chimique}}$

3. Ce transfert ne pourra jamais avoir lieu de façon spontanée, c'est pourquoi l'électrolyse est une transformation forcée.



5. $Q_{r,0} = \frac{[\text{Br}_2]_0 \cdot 1 \times 1 \times (\text{C}^\circ)^2}{[\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot 1 \times [\text{Br}^{-}]_0^2}$ or à $t = 0$ aucun produit

donc $Q_{r,0} = 0$.

6. K est infiniment petite, alors même si $Q_{r,0} < K$ l'avancement est infiniment petit. La réaction n'a pas lieu. En effet, la solution est incolore ce qui prouve que Br_2 ne se forme pas.

7. On observe une coloration orange à l'électrode B : du dibrome Br_2 s'est produit.

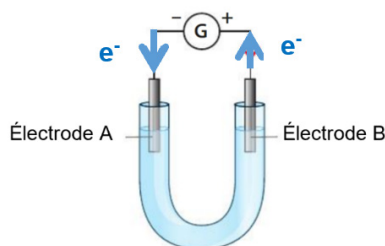
On observe que l'électrode A se recouvre d'une solide rouge-orangé : du $\text{Cu}(\text{s})$ se forme.

8.

Électrode B : $\text{Br}^{-}(\text{aq}) = \text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$ c'est une oxydation ;

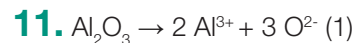
Électrode A : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} = \text{Cu}(\text{s})$ c'est une réduction.

9. Sens de circulation des e^{-} dans les fils de la borne – vers la borne + du générateur, ce qui est bien cohérent.

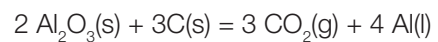


Partie B : Applications de l'électrolyse

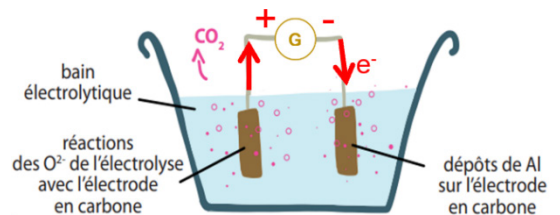
10. Métal léger, il se recouvre d'un oxyde qui le protège de la corrosion.



13. En combinant $2 \times (1) + 3 \times (2) + 2 \times (3)$ on a :



14.



15. On a, d'après l'équation question 13,

$$n(\text{Al}) = 2 \times n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})}$$

$$\Leftrightarrow n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = \frac{m(\text{Al})}{2 \times M(\text{Al})}$$

$$\Leftrightarrow m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{Al}) \times M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{2 \times M(\text{Al})}$$

$$\text{donc } m_b = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{0,75} = \frac{m(\text{Al}) \times M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{0,75 \times 2 \times M(\text{Al})} = 2,52 \text{ t.}$$

16. $Q = I \times \Delta t = n(\text{e}^{-}) \times N_A \times e$

$$\text{donc } \Delta t = \frac{n(\text{e}^{-}) \times N_A \times e}{I}$$

Or d'après la demi-équation électronique (question 12)

$$n(\text{e}^{-}) = 3 \times n(\text{Al}) = 3 \times \frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{3 \times m(\text{Alumine}) \times N_A \times e}{I \times M(\text{Al})} \\ &= \frac{3 \times 1 \times 10^6 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}}{3,0 \times 10^5 \times 27,0} \end{aligned}$$

$$\Delta t = 3,57 \times 10^4 \text{ s} = 9,9 \text{ h} \approx 10 \text{ h}$$

17. $E = P \times \Delta t = 1200 \times 10 = 1,2 \times 10^4 \text{ kWh} = 12 \text{ MWh.}$

18. On trouve une énergie consommée par tonne 4 fois plus importante que lors de la production de seconde fusion et la production de CO_2 aussi 3,5 fois plus importante.

19. Hydrogène vert si sa source d'électricité est issue d'une énergie sans carbone et renouvelable. Produit par électrolyse via un barrage hydraulique, éolienne...

20. Conversion $E_{\text{électrique}}$ en E_{chimique} et $E_{\text{thermique}}$.

21. Le dihydrogène se forme à la cathode, électrode reliée à la borne – du générateur.

D'après la stœchiométrie on a $n(\text{H}_2) = 2 \times n(\text{O}_2)$.

On voit bien que le volume de gaz à la cathode où se forme H_2 est 2 fois plus important qu'à l'anode.

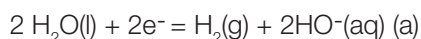
22. Obtenir une solution électrolytique grâce aux ions Na^+ et SO_4^{2-} .

23.

- 1) Remplir l'électrolyseur de la solution de sulfate de sodium et ajouter du BBT.
- 2) Remplir deux tubes à essais de la solution + BBT puis les retourner au-dessus des électrodes.
- 3) Relier l'électrolyseur au générateur et mettre en marche l'électrolyse. Observer.
- 4) En fin d'électrolyse, recueillir les gaz formés dans les tubes puis approcher une allumette enflammée.

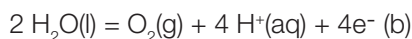
24. • On observe une coloration bleue à l'électrode reliée à la borne négative : il se forme alors des ions hydroxyde HO^- . De plus, le gaz détonne en présence de la flamme (cri du dihydrogène) : du dihydrogène s'est formé.

On peut alors écrire :



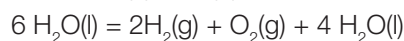
On en déduit le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) / \text{H}_2(\text{g})$

• On observe une coloration jaune à l'électrode reliée à la borne positive : il se forme alors des ions hydroxyde H^+ . On peut alors écrire :



On en déduit le couple $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

• La combinaison $2x(\text{a}) + 1x(\text{b})$ donne :



Soit : $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

On retrouve bien l'équation donnée dans le **Document 7**.