

Professeur	Bahloul Khalid (+212) 622-17-65-52
Chapitre	Transformations forcées électrolyse (l'essentiel du cours + applications)
Niveaux	Bac français / 1 ^{ère} et 2 ^{ème} Bac International SM

L'électrolyse est un procédé de conversion d'énergie électrique en énergie chimique, utilisé pour décomposer un composé liquide (l'électrolyte) en ses éléments constitutifs grâce à un courant électrique continu et à des électrodes

Sens d'évolution spontanée

Lorsque l'on plonge des copeaux de cuivre Cu dans une solution aqueuse de dibrome Br₂, de couleur orangée, la solution perd sa coloration orangée, puis devient verdâtre

- Au cours de la réaction, 2 couples OX/RED interviennent : Br₂/Br⁻ et Cu²⁺/Cu
- La couleur perd sa couleur orangée car le dibrome disparaît : $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-$
- La solution devient verdâtre car il se forme des - ions Cu²⁺ : $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- L'équation de la réaction est $\text{Br}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Br}^- + \text{Cu}^{2+}$

La réaction se fait dans le sens spontané entre l'oxydant le plus fort Br₂ d'un couple et le réducteur le plus fort Cu de l'autre couple (règle du gamma).

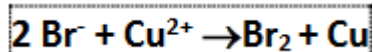
Sens opposé à l'évolution spontanée

Lorsque l'on plonge 2 électrodes de graphite (reliées aux bornes d'un générateur), dans un tube en U contenant une solution de bromure de cuivre (Cu²⁺ ; 2 Br⁻),

On observe :

- un dépôt de cuivre sur l'électrode reliée au pôle (-) du générateur
- une coloration jaune de la solution au niveau de l'électrode reliée au pôle (+) du générateur.

- Les ions positifs rejoignent la cathode pour prendre des électrons et se transforment en métal (ils sont réduits)
- Les ions négatifs rejoignent l'anode pour donner des électrons et se transforment en métal (ils sont oxydés)

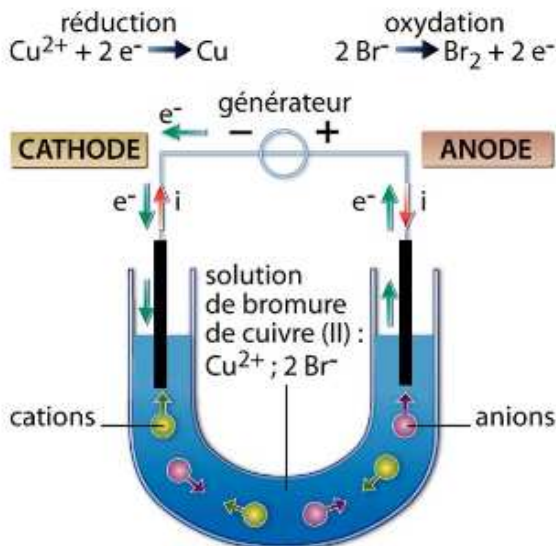


Le sens de cette réaction est le sens inverse du sens d'évolution spontanée

C'est une réaction forcée par la présence du générateur électrique

C'est une électrolyse

L'électrolyse



- A l'intérieur de l'électrolyseur, le passage du courant électrique est assuré par les déplacements des ions contenus dans la solution électrolytique : les cations se déplacent vers la cathode, les anions vers l'anode.
- Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante $I(A)$ pendant une durée $\Delta t (s)$, le système est traversé par la quantité d'électricité $Q(C)$

$$Q = I \times \Delta t$$

Q est le nombre d'électrons échangés multiplié par la charge élémentaire

Soit n_{e^-} le nombre d'électrons engagé par un seul ion

Soit F (faraday) le nombre de moles de charges élémentaires

$$F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$Q = I \times \Delta t = n_{e^-} \times F \Rightarrow n_{e^-} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

Application 1

Calculer la masse de cuivre formée lors d'une électrolyse d'une solution de bromure de cuivre, un courant de 70 mA traverse la cuve pendant 10 min

Solution

D'après l'équation : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- = \text{Cu}$

La quantité de cuivre formé est $n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$

La masse de cuivre qui se forme est

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F} \times M_{\text{Cu}}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{70 \cdot 10^{-3} \times 10 \times 60}{2 \times 96500} \times 63,5 = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 14 \text{ mg}$$

Application 2

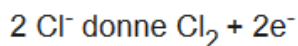
Une saumure est une solution concentrée de chlorure de sodium. Les électrodes sont inattaquables. A l'anode les ions chlorures s'oxydent en dichlore Cl_2 . A la cathode l'eau est réduite en dihydrogène.

$\text{H}=1$; $\text{O}=16$; $\text{Na}=23$; $\text{Cl}=35,5 \text{ g mol}^{-1}$. volume molaire 30 L mol^{-1} .

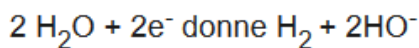
- Écrire les réactions aux électrodes puis la réaction de fonctionnement.
- Quelle est la quantité d'électricité mise en jeu si $I=50000 \text{ A}$ et $t=1 \text{ heure}$?
- Quelles sont les masses et volumes des gaz ?
- Quelle est l'énergie consommée par tonne de dichlore formé ? ($U=4 \text{ V}$)

Solution

à l'anode oxydation des ions chlorures



à la cathode réduction de l'eau



Quantité d'électricité mise en jeu

intensité en ampère fois temps en seconde

$$5 \cdot 10^4 \cdot 3600 = 1,8 \cdot 10^8 \text{ C} = 5 \cdot 10^4 \text{ Ah}$$

masses et volumes des gaz

la charge d'une mole d'électrons est égale à 96500 C.

Donc $1,8 \cdot 10^8 \text{ C}$ correspondent à $1,8 \cdot 10^8 / 96500 = 1865,2 \text{ mol}$ d'électrons

Quantité de matière de dichlore ou de dihydrogène $1865,2 / 2 = 932,6 \text{ mol}$

masse de dichlore: $932,6 \cdot 71 = 66,2 \text{ kg}$

masse de dihydrogène: $932,6 \cdot 2 = 1,86 \text{ kg}$

volume H_2 ou Cl_2 : $932,6 \cdot 30 = 28 \text{ m}^3$

énergie consommée par tonne de dichlore

Quantité matière dichlore dans 1 tonne $= 10^6 / 71 = 14084 \text{ mol Cl}_2$

Quantité de matière d'électrons $= 14084 \cdot 2 = 28169 \text{ mol électrons}$

Quantité électricité : $28169 \cdot 96500 = 2,72 \cdot 10^9 \text{ C}$

énergie consommée(J) : Quantité électricité (C) fois tension (V)

$$2,72 \cdot 10^9 \cdot 4 = 1,08 \cdot 10^7 \text{ kJ} = 3020 \text{ kWh}$$

d'autre données $I= 40000 \text{ A}$; $U= 3,5 \text{ V}$

réponses: $1,44 \cdot 10^8 \text{ C}$; 746 mol H_2 ; $22,4 \text{ m}^3$;

Application 3

1. Il a fallu 2,30 minutes à un courant de 2 A pour déposer tout l'argent contenu dans 25 ml d'une solution de chlorure d'argent.
 - a) Etablir les équations équilibrées des réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode, ainsi que l'équation bilan équilibrée.
 - b) Quelle était la concentration originale en Ag^+ de la solution?
 - c) Quel volume de chlore gazeux, aux CNTP, est émis pendant que l'argent est déposé
2. On effectue l'électrolyse, à pression ambiante, de chlorure de magnésium fondu dans un bain chauffé à 800 °C, pendant 24 heures en fournissant un courant de 7.3 A.
 - a) Etablir les équations équilibrées des réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode, ainsi que l'équation bilan équilibrée.
 - b) Quelle masse de métal obtient-on ?
 - c) Quel volume de gaz obtiendra-t-on, aux CNTP?
3. Plus de 50% de la production mondiale de zinc métallique est obtenue par électrolyse de sulfate de zinc. Couramment l'électrolyse a lieu à 80 kA (kiloampère). Tous les 48 h, le dépôt de zinc, suffisamment épais, est alors récupéré et fondu en lingots.
 - a) Etablir l'équation équilibrée de la réaction ayant lieu à la cathode.
 - b) Calculer la masse de zinc métallique obtenue après 48 h d'électrolyse.
4. On électrolyse du CrCl_3 en utilisant un courant de 6,20 A.
 - a) Etablir les équations équilibrées des réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode, ainsi que l'équation bilan équilibrée.
 - b) Combien d'heures faut-il pour obtenir 12 g de chrome métallique ?
 - c) Quel volume de gaz, aux CNTP, obtient-on simultanément à la formation des 12 g de chrome métallique ?
5. On décide de chromer entièrement la surface d'un pare-chocs métallique en y déposant une couche de chrome d'une épaisseur de 50 μm . Pour cela, on plonge le pare-chocs dans du chlorure de chrome (III). L'opération dure 10 heures.
 - a) Etablir l'équation équilibrée de la réaction à la cathode.
 - b) La surface du pare-chocs à chromer étant de 0.42 m^2 , quelle intensité du courant sera-t-elle nécessaire pour effectuer ce chromage ?
 - c) Quel volume de gaz, aux CNTP, obtient-on pendant le chromage du pare-chocs ?

Donnée : $\rho(\text{chrome}) = 7.19 \text{ g/cm}^3$
6. L'électrozingage est un procédé qui consiste à déposer, par électrolyse de sulfate de zinc, une fine couche de zinc sur une surface. La surface ainsi recouverte est protégée de la corrosion.
 - a) Etablir l'équation équilibrée de la réaction ayant lieu à la cathode.
 - b) Quelle surface peut-on zinguer, si on dépose une couche de 50 μm d'épaisseur de métal sur la surface, après avoir fourni 2 ampères pendant 40 minutes aux électrodes ?

Donnée : $\rho(\text{zinc}) = 7.13 \text{ g/cm}^3$
7. On dore (dépôt d'or), par électrolyse, l'extérieur d'un seau à champagne de surface $S=1.25 \text{ dm}^2$ par un dépôt uniforme d'épaisseur de 50 microns en fournissant un courant de 5 A.

Quelle masse d'argent serait-elle déposée sur le sceau, lors d'une électrolyse effectuée dans les mêmes conditions ?

Données : $\rho(\text{or}) = 19300 \text{ kg/m}^3$

Solution

1. a) cathode : $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}_{(m)} \quad | \times 2$
 anode : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$
 $2\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{Ag}_{(m)} + \text{Cl}_2$
- b) $I = 2\text{ A} ; z = 1 ; t = 2,30\text{ min} = 138\text{ s} ;$
 $25\text{ ml} = 2.5 \cdot 10^{-2}\text{ l}$
 $n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 138}{1 \cdot 96500} = 2.86 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$
 $[\text{AgCl}] = 2.86 \cdot 10^{-3} / 2.5 \cdot 10^{-2} = 1.14 \cdot 10^{-1}\text{ M}$
- c) $n(\text{Cl}_2) : \frac{2}{1} = \frac{2.86 \cdot 10^{-3}}{x} \quad x = 1.43 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$
 OU
 $I = 2\text{ A} ; z = 2 ; t = 2,30\text{ min} = 138\text{ s}$
 $n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{2 \cdot 138}{2 \cdot 96500} = 1.43 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$
 $V(\text{Cl}_2) = 22.4 \cdot 1.43 \cdot 10^{-3} = 3.2 \cdot 10^{-2}\text{ l}$
2. a) Anode : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e}$
 Cathode: $\text{Mg}^{+2} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}_{(m)}$
 $\text{Mg}^{+2} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Mg}_{(m)} + \text{Cl}_2$
- b) $M = 24\text{ g/mol} ; I = 7.3\text{ A} ; z = 2 ; t = 86400\text{ s}$
 $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{24 \cdot 7.3 \cdot 86400}{2 \cdot 96500} = 78.43\text{ g}$
- c) $I = 7.3\text{ A} ; z = 2 ; t = 86400\text{ s}$
 $n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{7.3 \cdot 86400}{2 \cdot 96500} = 3.27 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$
 $V(\text{Cl}_2) = 22.4 \cdot 3.27 \cdot 10^{-3} = 7.32 \cdot 10^{-2}\text{ l}$
3. a) Cathode: $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}_{(m)}$
- b) $M = 65\text{ g/mol} ; I = 80\text{ kA} = 8 \cdot 10^4\text{ A} ;$
 $t = 48'60'' = 1.728 \cdot 10^5\text{ s} ; z = 2$
 $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{65 \cdot 8 \cdot 10^4 \cdot 1.728 \cdot 10^5}{2 \cdot 96500} = 4.66 \cdot 10^5\text{ g}$
4. a) Anode: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(g)} + 2\text{e} \quad | \times 3$
 Cathode: $\text{Cr}^{+3} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}_{(m)} \quad | \times 2$
 Bilan: $6\text{Cl}^- + 2\text{Cr}^{+3} \rightarrow 3\text{Cl}_{2(g)} + 2\text{Cr}_{(m)}$
- b) $m = 12\text{ g} ; z = 3 ; M = 52\text{ g/mol} ; I = 6.2\text{ A}$
 $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \Rightarrow t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{12 \cdot 3 \cdot 96500}{52 \cdot 6.2} = 1.08 \cdot 10^4\text{ s} = 180\text{ h}$
- c) $z = 2 ; I = 6.2\text{ A} ; t = 1.08 \cdot 10^4\text{ s}$
 $n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{6.2 \cdot 1.08 \cdot 10^4}{2 \cdot 96500} = 3.47 \cdot 10^{-1}\text{ mol}$
 $V(\text{Cl}_2) = 22.4 \cdot 3.47 \cdot 10^{-1} = 7.77\text{ l}$
5. a) Cathode: $\text{Cr}^{+3} + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}_{(m)}$
- b) $50\text{ }\mu = 5 \cdot 10^{-3}\text{ cm} \quad S = 0.42\text{ m}^2 = 4200\text{ cm}^2$
 Volume = Surface x Epaisseur = $4200 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 21\text{ cm}^3$
 $\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 7.19 \cdot 21 = 150.99\text{ g}$
 $m = 150.99\text{ g} ; z = 3 ; M = 52\text{ g/mol} ; t = 10\text{ h} = 3.6 \cdot 10^4\text{ s}$
 $I = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot t} = \frac{150.99 \cdot 3 \cdot 96500}{52 \cdot 3.6 \cdot 10^4} = 23.35\text{ A}$
- c) $z = 2 ; t = 3.6 \cdot 10^4\text{ s} ; I = 23.35\text{ A}$
 $n(\text{Cl}_2) = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{23.35 \cdot 3.06 \cdot 10^4}{2 \cdot 96500} = 3.7\text{ mol}$
 $V(\text{Cl}_2) = 22.4 \cdot 3.7 = 82.88\text{ l}$

6. a) Cathode: $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{m})}$

b) $M = 65 \text{ g/mol}$; $z = 2$; $I = 2 \text{ A}$; $t = 40 \text{ min} = 2400 \text{ s}$

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{65 \cdot 2 \cdot 2400}{2 \cdot 96500} = 1.62 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{1.62}{7.13} = 0.23 \text{ cm}^3$$

Epaisseur = $50 \mu = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ Volume = Surface x Epaisseur

$$\Rightarrow \text{Surface} = \text{Volume} / \text{Epaisseur} = 0.23 / 5 \cdot 10^{-3} = 46 \text{ cm}^2$$

7. Cathode: $\text{Au}^{+3} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}_{(\text{m})}$

$S = 1.25 \text{ dm}^2 = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ Epaisseur = $50 \mu = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Volume = Surface x Epaisseur = $1.25 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 6.25 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho \cdot V = 19300 \cdot 6.25 \cdot 10^{-7} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ kg} = 12 \text{ g}$$

$m = 12 \text{ g}$ $M = 65 \text{ g/mol}$; $z = 3$; $I = 5 \text{ A}$

$$t = \frac{m \cdot z \cdot F}{M \cdot I} = \frac{12 \cdot 3 \cdot 96500}{197 \cdot 5} = 3526.9 \text{ s}$$

Cathode: $\text{Ag}^{+1} + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}_{(\text{m})}$

$M = 108 \text{ g/mol}$; $z = 1$; $I = 5 \text{ A}$; $t = 3526.9 \text{ s}$

$$m(\text{Ag}) = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{108 \cdot 5 \cdot 3526.9}{1 \cdot 96500} = 19.74 \text{ g}$$