

Chapitre III - L'Électrolyse

I. Introduction générale

1. Définition

L'électrolyse est un **procédé électrochimique** qui consiste à **forcer une réaction chimique non spontanée** à se produire par l'application d'un courant électrique. C'est l'inverse d'une pile galvanique :

- Dans une pile : la réaction chimique produit un courant.
- Dans une électrolyse : un courant impose la réaction chimique.

2. Objectifs analytiques et industriels

- **En chimie analytique** : l'électrolyse est utilisée dans la **coulométrie** (dosage par passage de courant).
- **En industrie** : pour produire des métaux (Al, Cu, Na), des gaz (H_2 , Cl_2 , O_2), ou pour le **traitement de surface** (galvanoplastie, anodisation).

II. Rappels d'électrochimie

1. Cellule électrolytique

Une cellule électrolytique est constituée de :

- **Deux électrodes** :
 - Cathode (pôle négatif) → **réduction**
 - Anode (pôle positif) → **oxydation**
- **Un électrolyte** (solution ionique ou sel fondu) qui permet le transport des ions.
- **Une source de tension continue** (pile, générateur).

Schéma conceptuel :

(+) Anode	Électrolyte	Cathode (-)
Oxydation		Réduction

2. Réactions aux électrodes

- **Cathode** : gain d'électrons → réduction
Ex : $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu(s)$
- **Anode** : perte d'électrons → oxydation
Ex : $2Cl^- \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$

III. Lois de Faraday

1. Première loi de Faraday

La quantité de matière transformée à une électrode est **proportionnelle à la quantité d'électricité** passée.

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{I \cdot t}{zF}$$

où :

- n : quantité de matière (mol)
- $Q = I \cdot t$: charge électrique (Coulomb)
- z : nombre d'électrons échangés
- $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$: constante de Faraday

2. Deuxième loi de Faraday

Les masses déposées ou dissoutes sont **proportionnelles aux équivalents chimiques** de chaque ion.

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{zF}$$

avec M = masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Exemple

On électrolyse une solution de CuSO_4 avec un courant de 1 A pendant 30 min.

$$m = \frac{63.5 \times 1 \times 1800}{2 \times 96485} = 0.59 \text{ g de Cu déposés.}$$

IV. Potentiel et tension d'électrolyse

1. Potentiel thermodynamique

Pour qu'une électrolyse ait lieu, la tension appliquée E_{appl} doit être supérieure à la **tension théorique** :

$$E_{\text{min}} = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$$

Mais en pratique, il faut aussi compenser :

- **les surtensions** (cinétiques, de transfert de charge, de diffusion),
- **la résistance ohmique** du milieu.

2. Tension réelle appliquée

$$E_{\text{appliquée}} = E_{\text{théorique}} + \eta_{\text{anode}} + \eta_{\text{cathode}} + IR$$

où η = surpotentiel, IR = chute ohmique.

V. Sélectivité des réactions

Dans un mélange ionique, plusieurs espèces peuvent se réduire ou s'oxyder. Les réactions effectives dépendent de :

- Leur potentiel standard E° ,
- La concentration,
- Le pH,
- Les surpotentiels de chaque réaction.

Exemples de décharges possibles en solution aqueuse :

Ion	Demi-réaction E° (V vs SHE)
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.83

➡ On voit qu'en solution aqueuse, le Na^+ **ne peut pas** se réduire : c'est l'eau qui se réduit à la place.

VI. Transport des ions

1. Types de transport

- **Diffusion** : due au gradient de concentration.
- **Migration** : due au champ électrique.
- **Convection** : due à l'agitation ou aux bulles de gaz.

Le transport conditionne la densité de courant et la vitesse de dépôt.

2. Courant limite (polarisation de concentration)

Quand les ions arrivent trop lentement à la surface, on atteint un **courant limite** :

$$i_L = nFD \frac{C^*}{\delta}$$

avec D = coefficient de diffusion, δ = épaisseur de la couche de diffusion.

VII. Types d'électrolyse

1. Électrolyse aqueuse

- **Solution de sels, acides ou bases.**

Ex : électrolyse du NaCl → production de H₂, Cl₂ et NaOH.

Réactions :

Anode : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Cathode : $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

→ **NaOH, Cl₂, H₂** produits.

2. Électrolyse en sel fondu

- Utilisée quand les ions métalliques ne peuvent être réduits en solution aqueuse.

Ex : électrolyse du NaCl fondu → Na (liq) + Cl₂ (gaz).

3. Électrolyse sélective et industrielle

- Galvanoplastie : dépôt de métal sur une surface.
- Raffinage électrolytique : purification du cuivre.
- Production de gaz industriels : Cl₂, O₂, H₂.

VIII. Applications analytiques

1. Coulométrie

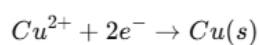
Méthode de dosage par électrolyse complète d'un analyte.

- On mesure la **charge totale Q** passée pendant la réaction complète.
- La quantité de matière est calculée par :

$$n = \frac{Q}{zF}$$

2. Exemple analytique : dosage du Cu²⁺

Le Cu²⁺ est réduit en Cu métallique à la cathode :



Après électrolyse complète, on pèse le cuivre déposé.

La masse *m* permet de déterminer la concentration du Cu²⁺ initial.

IX. Aspects expérimentaux (TP type)

1. Montage

- Cuve à deux électrodes (Pt, Cu ou graphite).
- Générateur réglable (0–12 V).
- Ampèremètre, voltmètre, chronomètre.

2. Exemple : électrolyse du CuSO_4

- Anode : $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
→ Masse du cuivre cathodique augmente.

3. Mesures

- Intensité (I), durée (t), tension (E).
- Calcul de la masse théorique et comparaison à la masse expérimentale → **rendement**.

X. Exercices numériques

Exercice 1

On électrolyse une solution de AgNO_3 ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$) avec un courant de 0,5 A pendant 10 min.

$M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g/mol}$.

$$m = \frac{107,9 \times 0,5 \times 600}{1 \times 96485} = 0,335 \text{ g}$$

Exercice 2

Quelle tension minimale faut-il appliquer pour l'électrolyse de l'eau ?

$$E^\circ = E^\circ(\text{ox}) - E^\circ(\text{red}) = 1,23 \text{ V}$$

En pratique, avec les surpotentiels :

$$E_{\text{réel}} \approx 1,8\text{--}2,0 \text{ V}$$

XI. Applications industrielles

Application	Réactions principales	Produits
Raffinage du Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	Cu pur

Application	Réactions principales	Produits
Production de chlore	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	Cl_2 , NaOH, H_2
Galvanoplastie	$\text{M}^{n+} + n\text{e}^- \rightarrow \text{M}$	Dépôt métallique
Électrolyse de l'eau	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Gaz H_2 et O_2