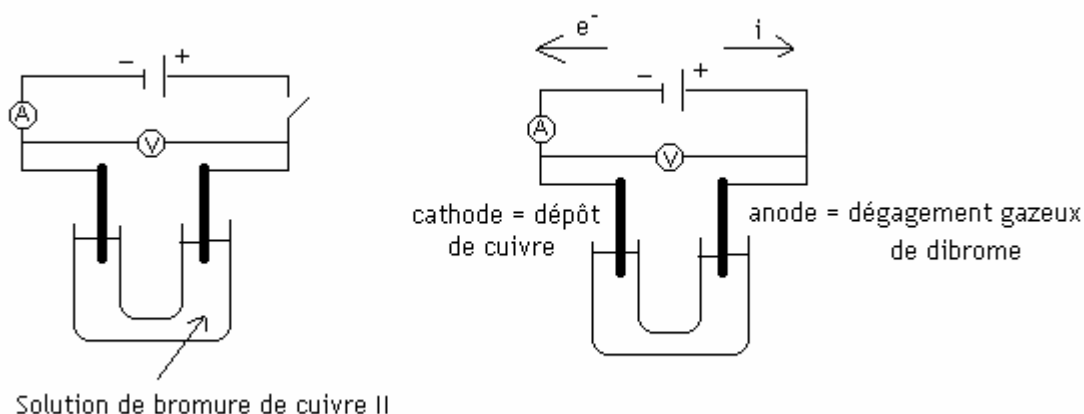


## PARTIE C – ELECTROLYSE

### I. Etude d'un cas

#### I.1. Electrolyse

Dans un tube à essais, on verse une solution aqueuse de bromure de cuivre de concentration  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L. Deux électrodes en graphite plongent dans chaque branche du tube (voir expérience ci-dessous). On ferme l'interrupteur et la tension délivrée par le générateur est augmentée progressivement. Lorsque la tension appliquée est inférieure à 1,2V il ne se passe rien. Lorsque la tension appliquée est supérieure à 1,2V, un dépôt de cuivre rougeâtre est observé sur l'électrode négative (cathode) et un dégagement de dibrome (de couleur orangée) se produit à l'anode (électrode positive).



Une réaction chimique a donc été produite dont les deux demi-équations sont les suivantes :

A la cathode  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$  (réduction)

A l'anode  $2 \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{Br}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$  (oxydation)

Bilan de la réaction qui se produit dans le tube :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$

NB : la réaction inverse à la précédente, c'est-à-dire la réaction avec du cuivre et du dibrome est spontanée et totale. L'équation de cette réaction est la suivante :

$\text{Cu} + \text{Br}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Br}^-$  avec  $K > 10^3$

**La réaction d'électrolyse étudiée se produit dans le sens inverse du sens de l'évolution spontanée.**

#### I.2. Transformation forcée

Lors d'une électrolyse, le générateur fournit de l'énergie électrique à un système, il peut le forcer à évoluer (passage d'un état d'équilibre à un état de non équilibre) dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

**L'électrolyse est une transformation forcée.** Si on arrête le processus d'électrolyse, le système sera hors équilibre et pourra évoluer spontanément pour retourner vers l'état d'équilibre initial.

NB :

- l'électrolyseur est un récepteur électrique : le générateur lui fournit de l'énergie (cas inverse de la pile qui est un générateur),
- dans une **pile**, à la **cathode (borne + de la pile)** il se produit une réduction, à l'**anode (borne - de la pile)** il se produit une oxydation,
- dans un **électrolyseur**, à la **cathode (borne - de l'électrolyseur)** il se produit une réduction, à l'**anode (borne + de l'électrolyseur)** il se produit une oxydation,
- les électrons circulent toujours de l'anode vers la cathode (que ce soit dans le cas d'une pile ou dans celui d'un électrolyseur).

## II. Exemples et applications de l'électrolyse

### II.1. Remarque

Toutes les espèces chimiques en solution, le solvant et les électrodes susceptibles de donner lieu à une oxydation ou à une réduction peuvent produire des réactions aux électrodes lors d'une électrolyse.

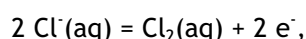
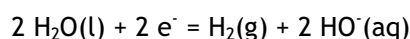
## II.2. Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium

Lorsqu'on effectue l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium avec des électrodes de graphite, les espèces chimiques présentes et pouvant intervenir sont : le solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ), les ions sodium ( $\text{Na}^+$ ) et les ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) (les électrodes n'interviennent pas, ici, car elles sont inertes).

Les espèces susceptibles de subir une oxydation sont : les ions chlorure, réducteur du couple  $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$  et l'eau, réducteur du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .

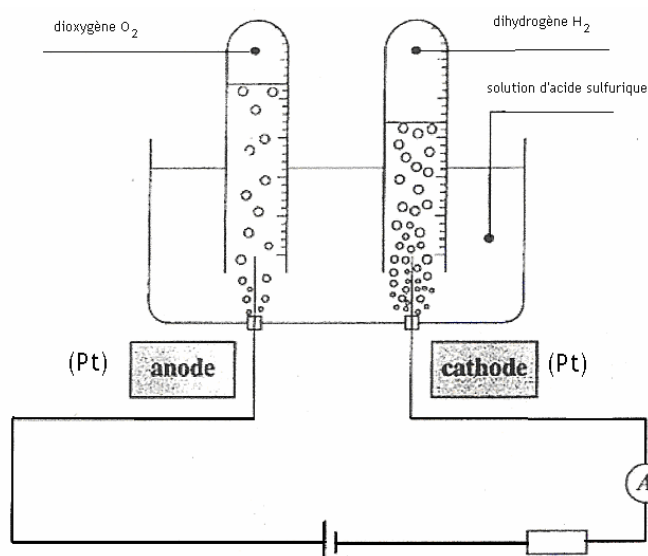
Les espèces susceptibles de subir une réduction sont : les ions sodium, oxydant du couple  $\text{Na}^+(\text{aq})/\text{Na}(\text{s})$  et l'eau, oxydant du couple  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})$ .

On observe expérimentalement une réduction de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  à la cathode et une oxydation des ions chlorure à l'anode ce qui nous permet d'écrire :



Le bilan électrochimique est le suivant :  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{Cl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$

## II.3. Electrolyse de l'eau



- à la cathode (borne -), le gaz produit s'enflamme avec un petit bruit d'explosion : c'est du dihydrogène  $\text{H}_2$  qui a été obtenu selon la réduction :  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

- à l'anode (borne +), le gaz produit ravive l'incandescence d'une allumette encore rouge : c'est du dioxygène  $\text{O}_2$  qui a été obtenu selon l'oxydation :  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

L'équation bilan de l'électrolyse de l'eau est :  $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

NB : le volume de dihydrogène est le double de celui du dioxygène.

## III. Quelques applications de l'électrolyse

### III.1. Préparation ou purification de certains métaux

Beaucoup de métaux sont obtenus par électrolyse de solutions aqueuses.

La purification des métaux s'effectue par l'intermédiaire d'une électrolyse à **anode soluble**. Le métal est, en fait, l'anode. L'oxydation de cette électrode fait passer les ions en solution, les impuretés sont ainsi libérées

sous forme de cations et passent en solution. Les ions métalliques libérés subissent une réduction à la cathode et un métal très pur se dépose sur cette dernière.

### III.2. Dépôts de métaux sur un support

Le principe d'anode soluble est également utilisé pour réaliser des revêtements métalliques d'objets.

## IV. Les accumulateurs

Un accumulateur est un système chimique. Il peut :

- fournir de l'énergie électrique à un circuit extérieur (il se décharge). Il fonctionne alors en générateur et fait passer dans ce circuit extérieur un courant dont le sens est imposé par la transformation chimique spontanée.
- fonctionner en récepteur lorsqu'on le branche aux bornes d'un générateur (il se charge). Le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée.

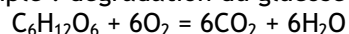
## V. Réactions spontanées et réactions forcées dans le monde vivant

Les systèmes vivants sont le siège d'un grand nombre de réactions chimiques afin de réaliser des échanges de matière et d'énergie avec l'environnement. Celles-ci peuvent être des réactions spontanées ou des réactions forcées qui ne relèvent pas d'un processus électrolytique : la respiration et la photosynthèse chlorophyllienne.

### V.1. La respiration

La respiration est un processus biologique qui se déroule en plusieurs étapes complexes pour aboutir à la dégradation d'un nutriment organique. Le dioxygène intervient dans une suite de réactions d'oxydoréduction.

Exemple : dégradation du glucose ( $C_6H_{12}O_6$ )

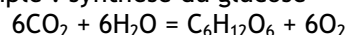


C'est une réaction chimique spontanée.

### V.2. La synthèse chlorophyllienne

Les végétaux chlorophylliens réalisent la synthèse de substances organiques en utilisant la lumière par l'intermédiaire de la photosynthèse.

Exemple : synthèse du glucose



Il s'agit de la réaction inverse de la précédente (respiration). Mais elle ne peut avoir lieu qu'en présence d'une énergie extérieure (la lumière), c'est donc une réaction forcée.