

Leçon 22. Piles électrolytiques



I. Principes de piles électrolytiques

La pile électrolytique est un dispositif consistant en un récipient contenant une solution électrolytique dans laquelle plongent deux électrodes. Dans cette pile, on utilise l'énergie électrique pour provoquer une réaction chimique. Dans ce procédé, appelée *électrolyse*, on fait passer un courant dans une pile pour obtenir une réaction chimique dont le potentiel standard est négatif. La réaction globale dans une pile électrolytique est *non spontanée*.

Exemple : Lorsqu'on fait passer un courant dans l'eau distillée acidifiée de 2-3 gouttes de H_2SO_4 , il se forme des bulles de gaz sur les deux électrodes d'où la quantité de gaz recueilli à l'électrode relié au pôle négatif du générateur est supérieur à celle du pôle positif, le gaz formé au pôle négatif est le dihydrogène, inflammable, tandis que le gaz au pôle positif est le dioxygène, nécessaire pour la combustion.

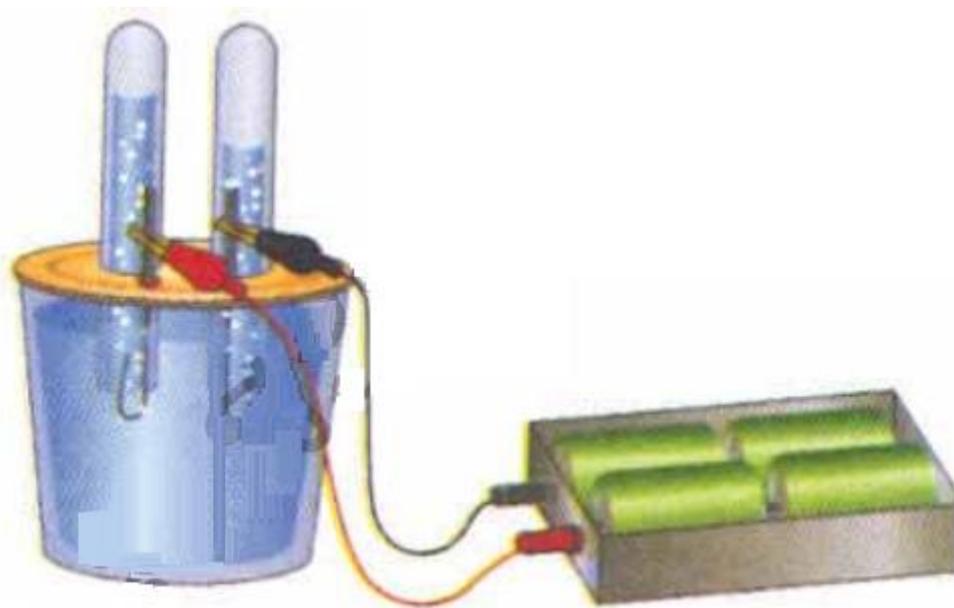


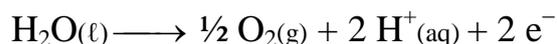
Figure 22.1 Équipement d'électrolyse de l'eau

Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

La **cathode** : électrode reliée au pôle négatif du générateur de courant continu, le potentiel standard de H^+ dans la solution est supérieur que celui de l'eau, H^+ gagne des électrons et produit du dihydrogène gazeux selon l'équation :



L'**anode** : électrode reliée au pôle positif du générateur de courant continu, H_2O forme une oxydation plus facile que SO_4^{2-} dans la solution, donc H_2O donne des électrons et produit du dioxygène gazeux selon l'équation :



La réaction globale : $\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$

De l'exemple précédent montre que la pile électrolytique est un dispositif qui fait passer un courant dans la pile et convertit l'**énergie électrique** en **énergie chimique**. On pourrait donc présenter les constituants et la réaction dans la pile électrolytique ainsi :

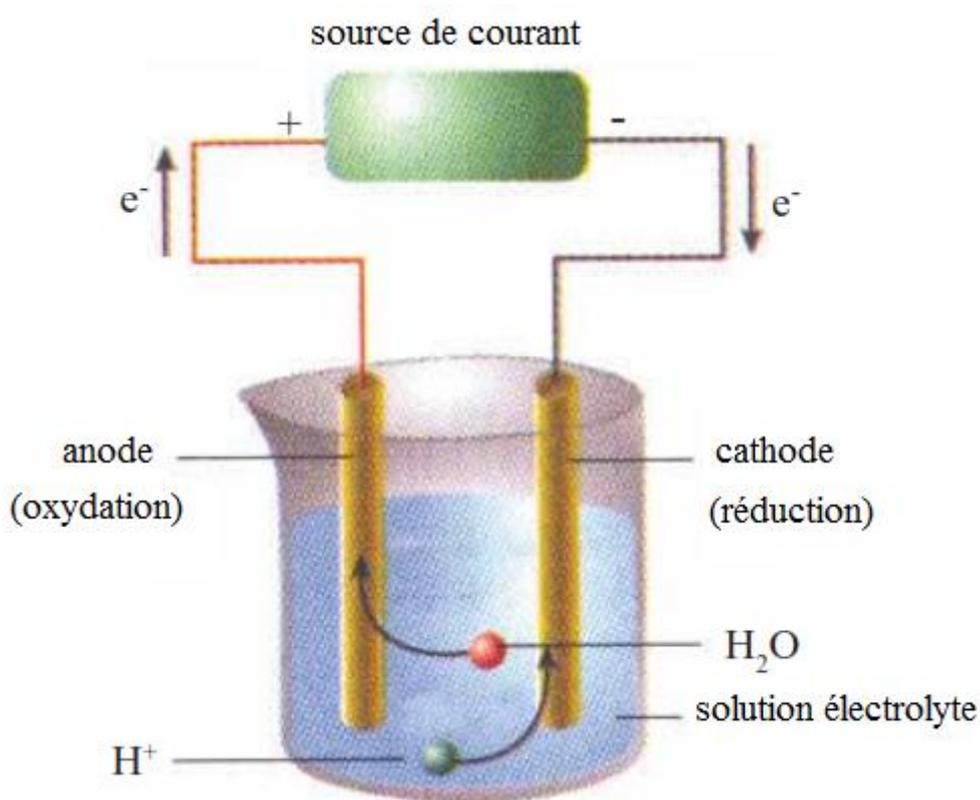


Figure 22.2 Constituants de la pile électrolytique

Les procédés de la pile électrolytique sont utilisés dans divers industriels tels que : la séparation des substances chimiques par électrolyse, le placage des métaux et la purification des métaux.

II. Électrolyse des solutions aqueuses

On va étudier les changements qui se produisent dans l'électrolyse des solutions dont les solutés peuvent se dissocier par les expériences suivantes :

Activité 1 : Électrolyse d'une solution aqueuse de CuSO_4

1) Mettre de la solution de CuSO_4 à $0,5 \text{ mol/dm}^3$ par le tube a jusqu'à plein des tubes b et c, boucher l'extrémité avec des bouchons en caoutchouc insérer par une barre de graphite ou un fil de chrome.

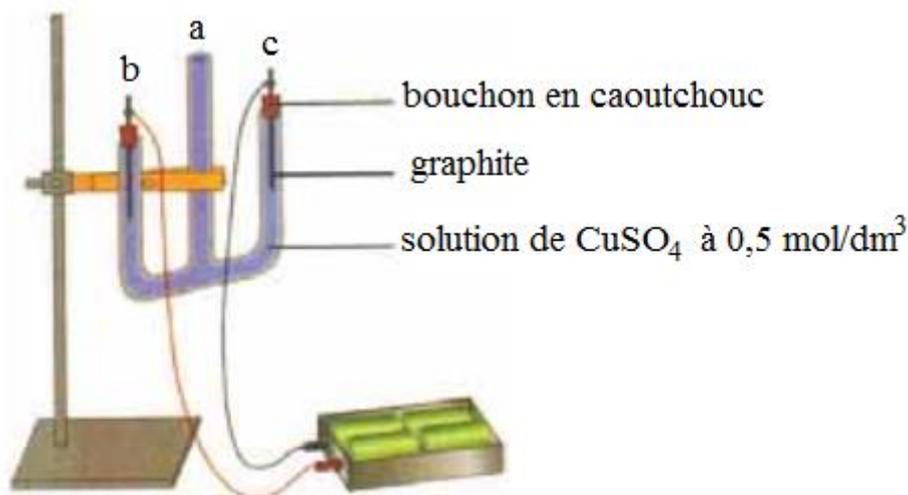


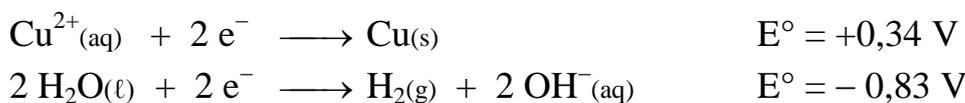
Figure 22.3 Équipement d'électrolyse de la solution de CuSO_4

- 2) Relier les électrodes avec la batterie de 6 V en circuit complet et observer le changement.
- 3) Tester les gaz formés par l'encens allumé.
- 4) Refaire la même expérience que 1-3 mais en utilisant la solution de KI à $0,5 \text{ mol/dm}^3$ en remplaçant de la solution de CuSO_4 et ajouter 2-3 gouttes de la phénolphaléine dans chacun des tubes b et c, observer le changement.

Résultats de l'expérience de l'électrolyse de la solution de CuSO_4

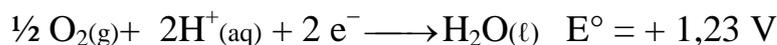
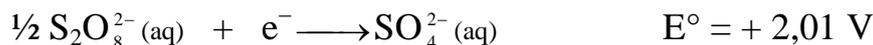
La solution de CuSO_4 est une solution électrolytique constituée des ions Cu^{2+} et SO_4^{2-} tandis que H_2O est le solvant présenté sous forme de molécule électriquement neutre. En faisant passer du courant de la batterie dans l'équipement d'électrolyse, de produisent des réactions suivantes :

La cathode (électrode relié au pôle négatif de la batterie) : Cu^{2+} dans la solution et H_2O ont des possibilités de gagner des électrons par la batterie, les deux demi-réactions ont la valeur de E° ainsi :

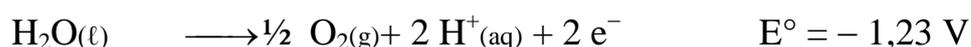
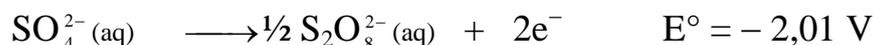


D'après la valeur de E° , on a vu que Cu^{2+} dans la solution gagne mieux des électrons que H_2O , Cu^{2+} dans la solution se produit donc une réduction, il est réduit en cuivre métal (Cu).

L'anode (électrode relié au pôle positif de la batterie) : la solution contient des ions SO_4^{2-} et H_2O ayant la possibilité de perdre des électrons ou de produire une oxydation, les deux demi-réactions ont la valeur de E° ainsi :

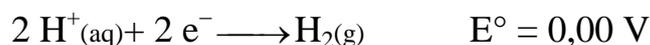


Lorsqu'on écrit de nouveau les équations à des réactions d'oxydation afin de respecter la réaction qui se produit à l'anode, le potentiel standard de la demi-pile a des signes inverses que E° des équations données ainsi :

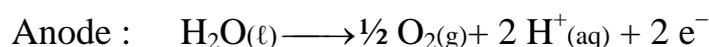
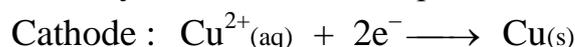


Le potentiel standard d'oxydation de H_2O est supérieur que SO_4^{2-} , ce qui montre que H_2O perd des électrons plus facile que SO_4^{2-} , donc à l'anode H_2O donne des électrons en produisant H^+ et O_2 , parce que le test du gaz formé trouve que c'est du gaz nécessaire pour la combustion.

Même dans la réaction se produit l'ion H^+ et peut être gagné des électrons pour produire du gaz H_2 , possédant E° ainsi :



On a vu que Cu^{2+} dans la solution gagne mieux des électrons que H^+ donc H^+ ne pourrait pas produire de réaction, les réactions qui se produisent aux électrodes de l'électrolyse de la solution aqueuse de CuSO_4 sont :



Lorsqu'on a déterminé le potentiel standard de la pile électrolytique de la solution de CuSO_4 en calculant par la différence des potentiels standards de réduction de la cathode et l'anode, on a :

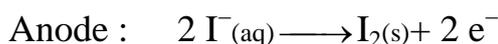
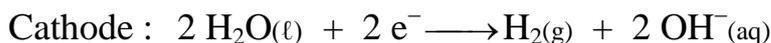
$$E^\circ(\text{pile}) = E^\circ(\text{cathode}) - E^\circ(\text{anode})$$

$$E^\circ(\text{pile}) = +0,34 - (+ 1,23) = - 0,89 \text{ V}$$

Le potentiel standard de la pile est négatif, ce qui montre que la **réaction n'est pas spontanée**, il faut fournir de l'énergie, c'est-à-dire utiliser de l'énergie électrique reçue pour provoquer une réaction chimique, donc l'énergie utilisé pour l'électrolyse de la solution de CuSO_4 est de 0,89 V.

Résultats de l'expérience de l'électrolyse de la solution de KI

On pourrait conclure l'électrolyse de la solution de KI ainsi :



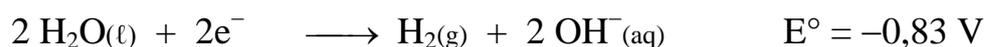
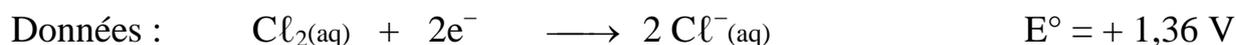
En plus, on a vu dans l'expérience qu'il y a la couleur rose au pôle négatif ou la cathode, ce qui explique qu'il se forme OH^- dans la solution qui réagit avec la phénolphthaléine ajoutée, au pôle positif ou l'anode a la couleur brun rouge formé par I_2 dissout dans la solution de KI.

Exemples d'autres électrolyses

Pour réaliser l'électrolyse d'une solution aqueuse, il faut connaître la valeur de potentiel standard (E°).

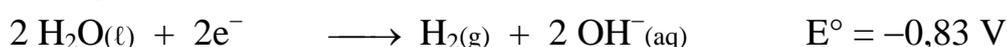
Exemple 1 : Pour le phénomène de surtension

Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) avec des électrodes en graphite (électrodes inattaquables).

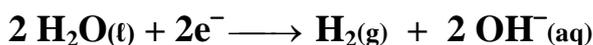


Les espèces chimiques présentes dans la solution de chlorure de sodium (NaCl) sont Na^+ , Cl^- et H_2O .

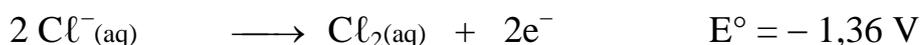
- Les **réductions** qui pourraient se produire à la cathode sont :



La valeur de potentiel standard du couple $\text{H}_2\text{O}(\ell) | \text{H}_2(\text{g})$ est plus grande que le couple $\text{Na}^+(\text{aq}) | \text{Na}(\text{s})$, **$\text{H}_2\text{O}(\ell)$ est l'oxydant le plus fort**, il est réduit en $\text{H}_2(\text{g})$, la réaction prévisible à la **cathode** est donc :



- Les **oxydations** qui pourraient se produire à l'anode :



D'après les valeurs de potentiels standards, le couple de $\text{H}_2\text{O}(\ell) | \text{O}_2(\text{g})$ devrait être la première à être oxydée (car il possède la plus grande valeur), mais comme l'oxydation anodique de l'eau est très lente, donc la réaction qui se produit est

donc le couple $\text{Cl}_{2(\text{aq})} | \text{Cl}^{-}(\text{aq})$. On appelle ce processus la « *surtension* ». La réaction prévisible à l'anode est :

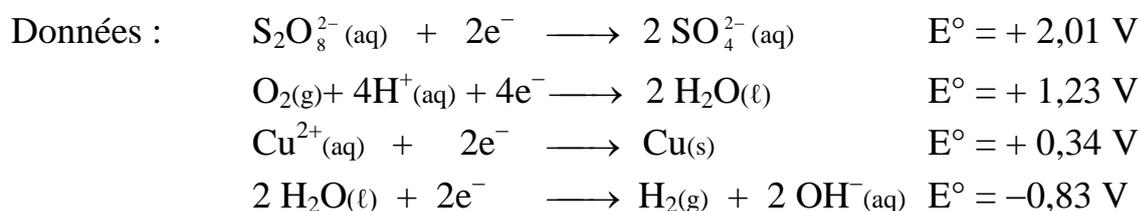


Remarque : La classification utilisant les potentiels standards n'est en général pas suffisante. C'est le potentiel réel dépendant des concentrations et du pH qu'il faudra faire intervenir.

En outre, un autre phénomène apparaît lorsqu'il y a un dégagement gazeux. Si la réaction prévue est très lente elle n'a pratiquement pas lieu et elle est « remplacée » par une autre moins probable mais dont la vitesse est beaucoup plus grande.

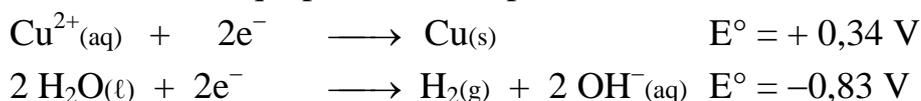
Exemple 2 : pour l'électrolyse à anode soluble

Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (II) avec une anode en cuivre et une cathode en platine.



Les espèces chimiques présentes dans la solution de sulfate de cuivre sont Cu^{2+} , SO_4^{2-} , H_2O et le cuivre de l'anode.

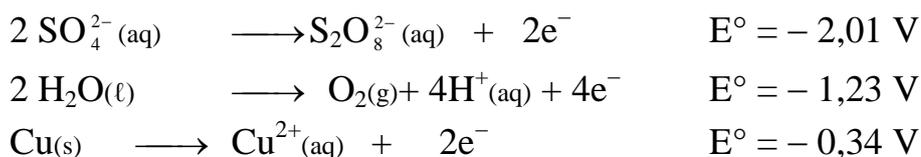
- Les **réductions** qui pourraient se produire à la **cathode** sont :



La valeur de potentiel standard (E°) du couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$ est plus grande que le couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) | \text{H}_2(\text{g})$, **$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est l'oxydant le plus fort**, il est réduit en **cuivre métal**, la réaction prévisible à la **cathode** est donc :



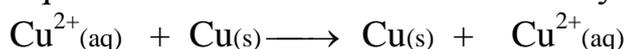
- Les **oxydations** qui pourraient se produire à l'anode :



La plus grande valeur de potentiel standard est le couple $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}(\text{s})$, **$\text{Cu}(\text{s})$ est le réducteur le plus fort**, la réaction prévisible à l'**anode** est donc :



- Équation-bilan de la réaction d'électrolyse :



Au cours de l'électrolyse, tout se passe comme si le cuivre métal avait été transporté de l'anode vers la cathode: on parle *d'électrolyse à anode soluble*.

III. Électrolyse des substances à l'état fondu

En chauffant des composés ioniques jusqu'au point de fusion, les produits formés par la fusion sont des ions positifs et négatifs qui sont des composants pouvant conduire de l'électricité. En faisant passer du courant, il se produit des réactions de réduction et d'oxydation sur les électrodes.

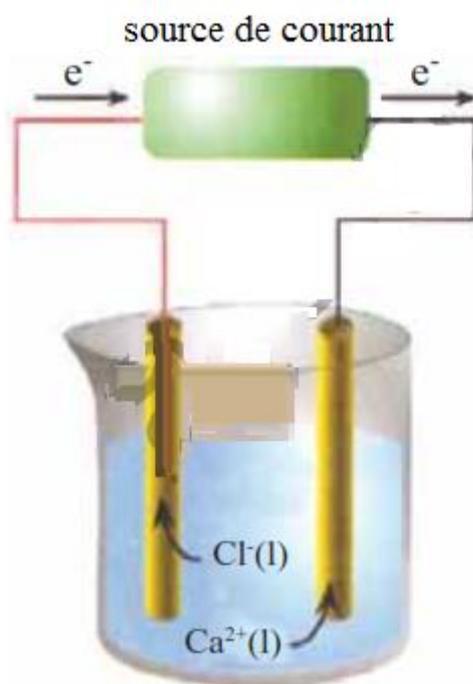


Figure 22.4 Montage de l'électrolyse de CaCl_2 fondu

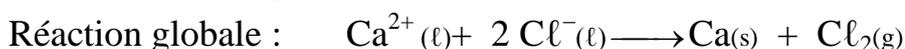
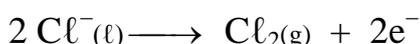
Exemple : Électrolyse du chlorure de calcium fondu (CaCl_2)

Les ions présents dans le chlorure de calcium fondu sont Ca^{2+} et Cl^- . Les ions chlorures (Cl^-) se déplacent vers l'anode (pôle positive) et les ions calcium (Ca^{2+}), vers la cathode (pôle négative).

Cathode (–) se produit une réduction :



Anode (+) se produit une oxydation :



Pour les solutions constituées des composés ioniques de forte concentration et contient très peu d'eau, l'électrolyse de ce type de solution se produit de même réaction que l'électrolyse des substances à l'état fondu.

IV. Placage des métaux par électrolyse

Le principe de l'électrolyse permet de déposer une fine couche d'un métal sur un autre dans un but de protection, appelé placage des métaux par électrolyse, on va étudier par l'expérience suivante :

Activité 2 : Électro-zingage du clou de fer

1) Décaper soigneusement un clou de fer de longueur de 3 cm avec du papier de verre, immerger dans la solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol/dm^3 pendant 2 minutes, ensuite laver avec de l'eau distillée et faire sécher.

2) Ajouter 70 cm^3 de la solution de ZnSO_4 à $0,1 \text{ mol/dm}^3$ dans un bécher de 100 cm^3 .

3) Relier la lame de zinc au pôle positif et le clou de fer au pôle négatif de la batterie avec le potentiel de 3 V. 5 minutes après, observer le changement qui se produit.

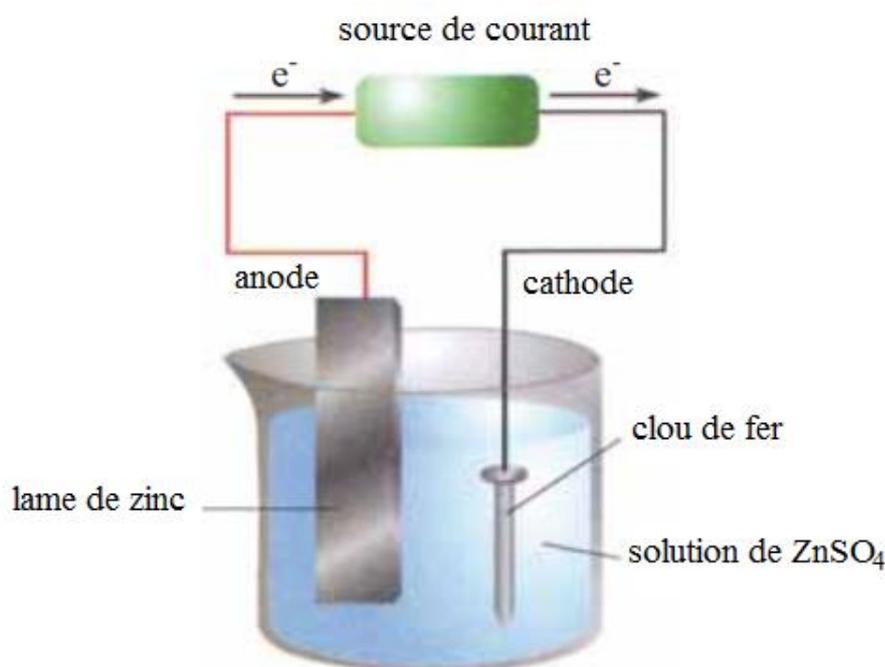


Figure 22.5 Électro-zingage du clou de fer

En faisant passer du courant électrique, les ions métalliques dans la solution possédant le potentiel supérieur à celui de l'eau, gagnent des électrons de l'objet relié au pôle négatif de la batterie ou la cathode, formés des atomes métalliques qui se déposent sur l'objet à plaquer. Cependant, les métaux du pôle positif ou l'anode s'oxydent en ions métalliques dissous dans la solution, on a vu que l'objet à l'anode est rongé et l'objet à la cathode est recouvert d'une couche de métal.

Principe du placage des métaux par électrolyse

(1) La cathode (–) est relié à la pièce à plaquer, l’anode (+) est reliée à un morceau de métal qui servira à alimenter le placage.

(2) Les deux électrodes sont plongées dans un bain électrolytique contenant des mêmes ions que le métal à l’anode.

(3) Le générateur positionné entre l’anode et la cathode délivre un courant continu.

V. Purification des métaux par électrolyse

Le principe de l’électrolyse pourrait utiliser pour purifier des métaux.

1) Purification du métal cuivre

Le cuivre métallique obtenu par réduction de minerai de cuivre atteint une pureté à moins de 99%. Les restes sont des impuretés telles que le zinc, le fer, l’argent et l’or, ce qui fait le cuivre mauvais conducteur de l’électricité. Si on voudrait du cuivre pur pour un bon conducteur de l’électricité, on utilise le principe de l’électrolyse pour que la pureté du cuivre atteigne 99,5%.

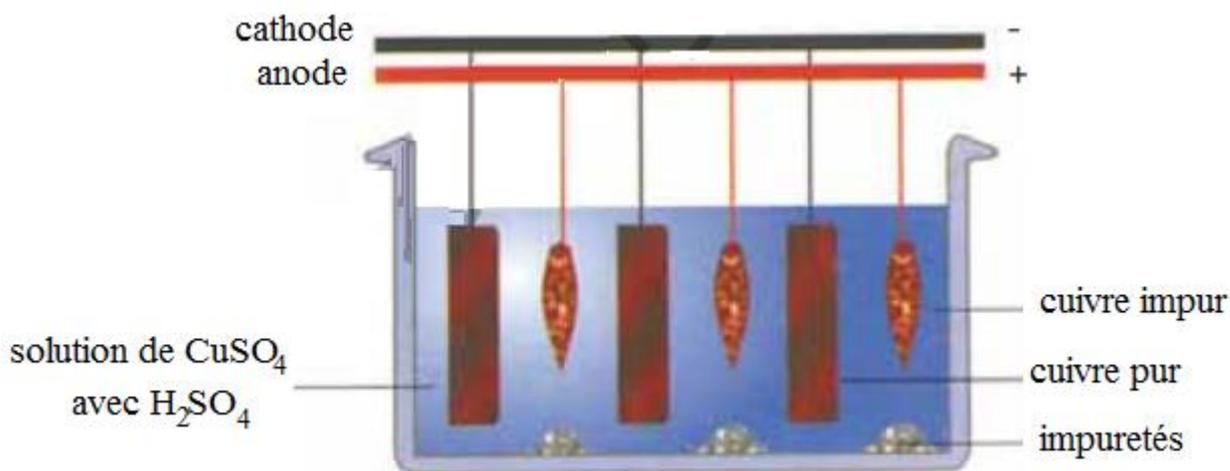
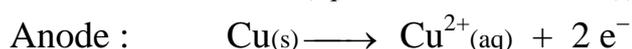
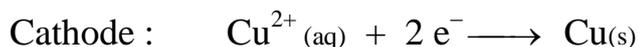


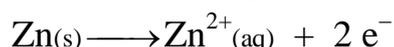
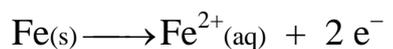
Figure 22.6 Purification du cuivre métallique

Pour purifier du cuivre métal, prenons le cuivre métallique impur relié à l’anode de la pile et le cuivre ultra-pur à la cathode, les deux électrodes sont plongées dans le mélange des solutions de CuSO₄ et H₂SO₄.

Aux voltages utilisés, les impuretés des métaux nobles ne sont pas oxydées à l’anode ; elles s’accumulent au fond de la cuve pour former un dépôt dont on peut extraire l’argent, l’or et le platine.

Les réactions qui se produisent aux électrodes sont :





2) Production du métal d'aluminium

L'aluminium est un des éléments naturels les plus abondants sur la Terre ; il occupe le troisième rang, après l'oxygène et le silicium. Étant donné que c'est un métal très réactif, on le trouve dans la nature sous forme d'oxyde, dans un minerai appelé *bauxite*. La bauxite possède $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 85% en masse. En séparant les autres impuretés à une température de 25°C , on obtient Al_2O_3 qui est la matière première pour la production de l'aluminium. Il existe 2 méthodes de production :

Méthode 1 : l'obtention de l'aluminium à partir de la bauxite fondue et réduit l'alumine (Al_2O_3), cette méthode est de moins en moins utilisée car $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ possède de plus basse valeur de potentiel standard et se fait à très haute température.

Méthode 2 : on réalise l'électrolyse en mélangeant Al_2O_3 qui a un point de fusion très élevé (2050°C) et la cryolithe (Na_3AlF_6). Par contre le point de fusion d'un mélange de Al_2O_3 et Na_3AlF_6 est de 1000°C ; on peut donc utiliser ce mélange fondu pour produire de l'aluminium par électrolyse avec les électrodes en graphite.

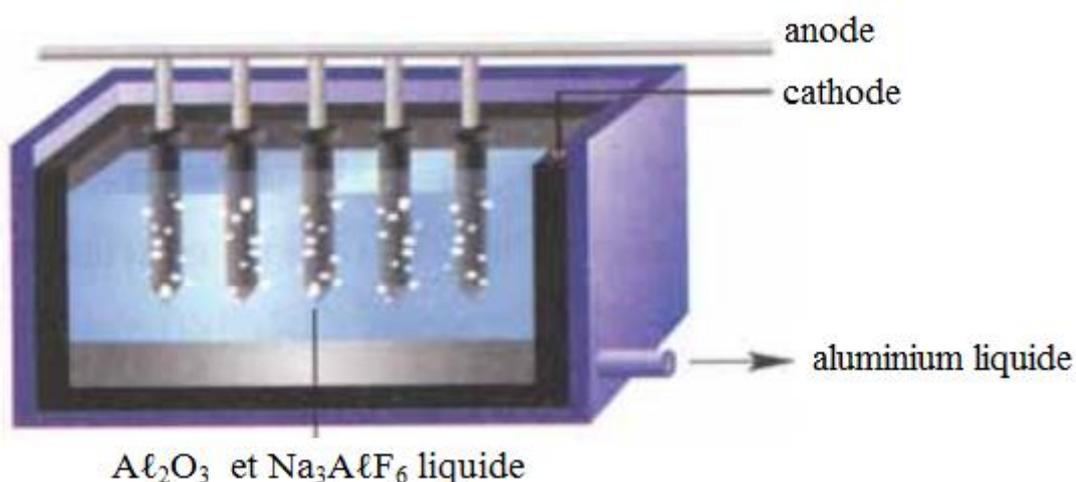
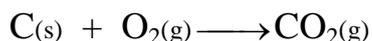


Figure 22.7 Production du métal d'aluminium

- L'électrolyse se fait à 1000°C sous une tension de 5 V et un courant supérieur à 17500 A. Les réactions qui se produisent aux électrodes sont :
Cathode (pôle-) : $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$



Le dioxygène formé à l'anode réagit avec le carbone graphite pour former du dioxyde de carbone selon la réaction :



- Le phénomène global se traduit par la réaction :



L'électrolyse de la bauxite produit de l'aluminium à la cathode et le gaz CO_2 à l'anode.

VI. Comparaison entre la pile galvanique et la pile électrolytique

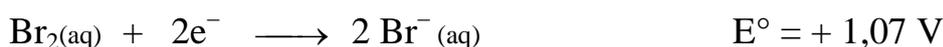
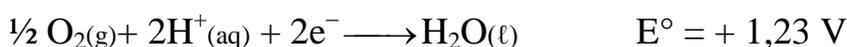
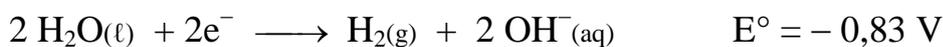
Pile électrolytique	Pile galvanique	Ce qui est identique aux 2 piles
Réaction non spontanée	Réaction spontanée	Réaction d'oxydoréduction
L'énergie électrique est convertie en énergie chimique.	L'énergie chimique est transformée en énergie électrique.	Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.
L'anode est la borne positive.	L'anode est la borne négative.	Oxydation est toujours à l'anode. Les anions migrent vers l'anode.
La cathode est la borne négative.	La cathode est la borne positive.	Réduction est toujours à la cathode. Les cations migrent vers la cathode.



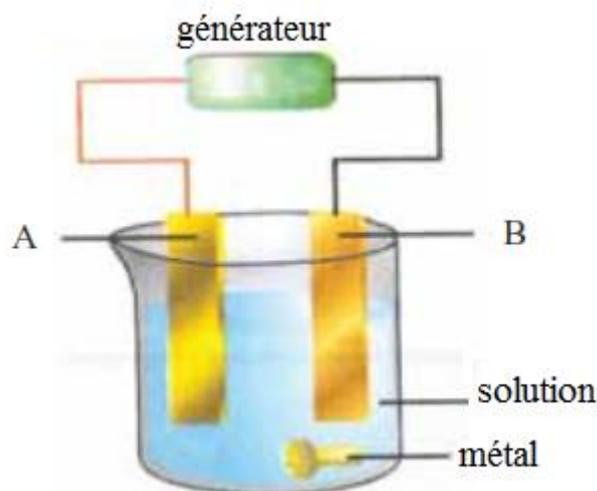
Exercices

1. Faire un dessin de la pile électrolytique et expliquer les réactions à l'anode et à la cathode.
2. Écrire les réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode et calculer la valeur de potentiel standard de l'électrolyse des solutions de MgSO_4 et ZnBr_2 .

Données les potentiels standards des réductions suivantes :



3. D'après le schéma de la purification de métal par électrolyse, répond aux questions suivantes :
 - a) Quelle borne représente la cathode ? Pourquoi ?
 - b) Quelle est la solution utilisée ?
 - c) Écrire l'équation de la réaction à la cathode.



4. Dessiner le schéma de la galvanoplastie du fer par le chrome et écrire les équations des réactions qui se produisent à l'anode et à la cathode.
5. Écrire les réactions d'oxydation, de réduction et la réaction globale de l'électrolyse du CuBr_2 fondu.

