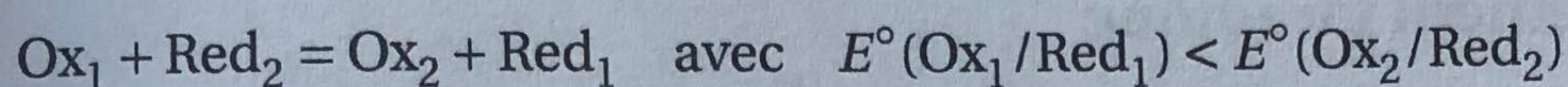


Électrolyse

L'**électrolyse** est une technique utilisant de l'**énergie électrique** pour réaliser une **transformation chimique forcée** (non favorisée thermodynamiquement). C'est le phénomène inverse de celui rencontré dans le cas d'une pile.

Principe de la technique

Considérons une réaction d'oxydoréduction **non spontanée** :



Un **générateur électrique** force le passage des électrons pour réduire Ox_1 et oxyder Red_2 .

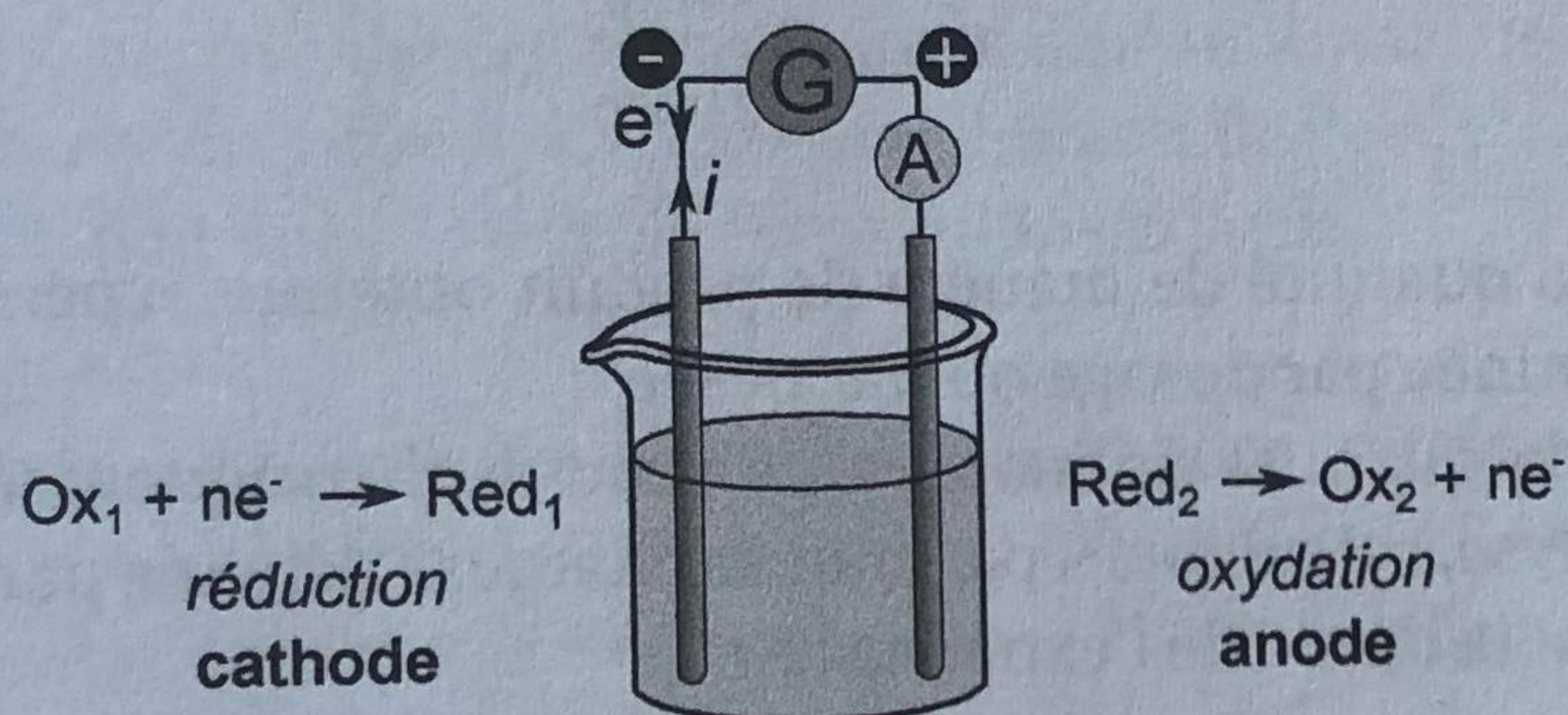
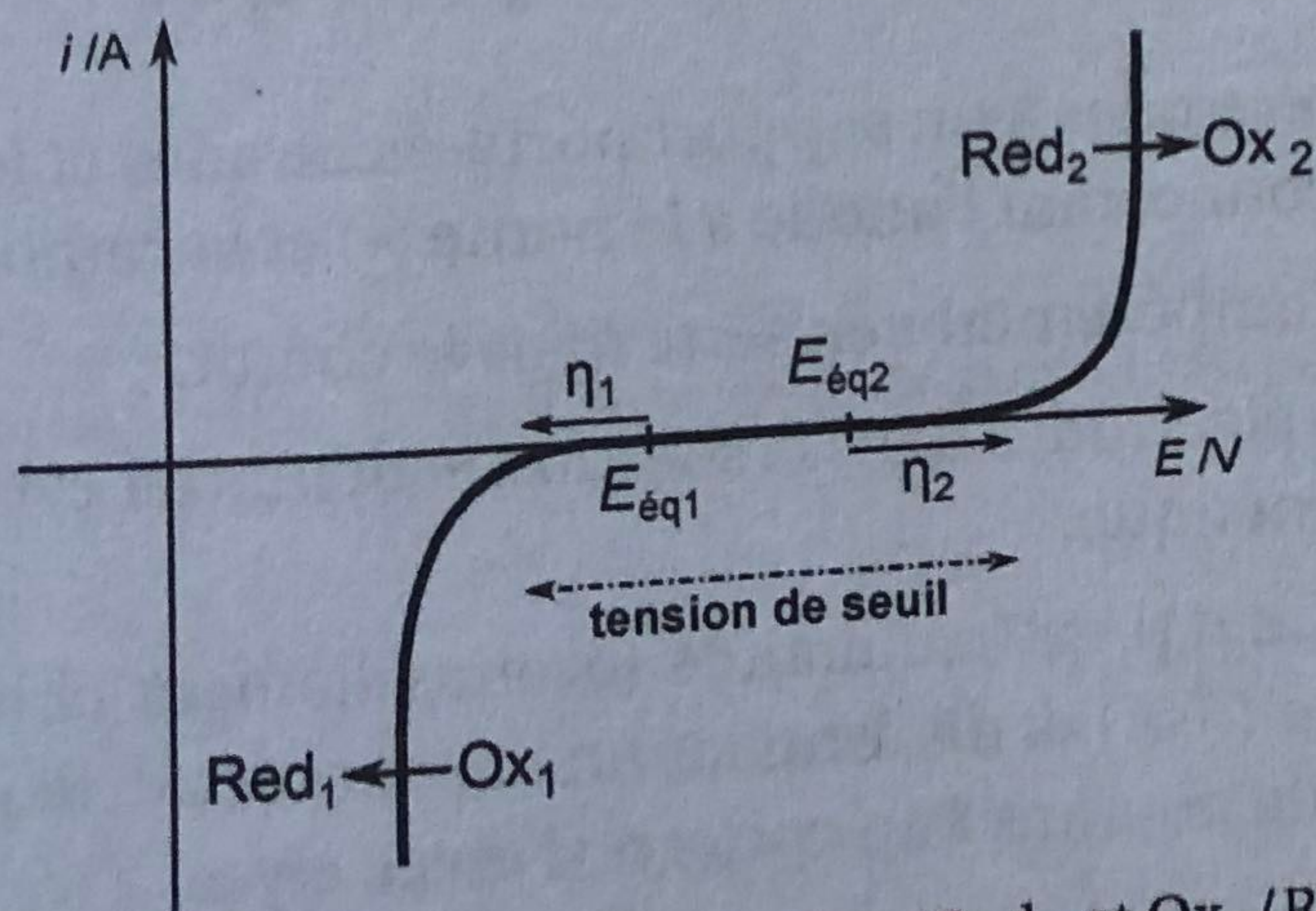


Schéma d'un montage d'électrolyse.

Au-delà des paramètres **thermodynamiques** (potentiels rédox E_{eq} relatifs à chaque couple, calculés à partir de l'équation de Nernst comme page 55), l'étude des courbes $i - E$ permet de prendre en compte les paramètres **cinétiques** (surtension de seuil η) des couples oxydant/réducteur. On détermine ainsi la **différence de potentiel (d.d.p) minimale** à appliquer appelée **tension de seuil** et notée ΔV_{seuil} :

$$\Delta V_{\text{seuil}} = V_{\oplus} - V_{\ominus} = (E_{\text{eq}2} + \eta_2) - (E_{\text{eq}1} + \eta_1)$$

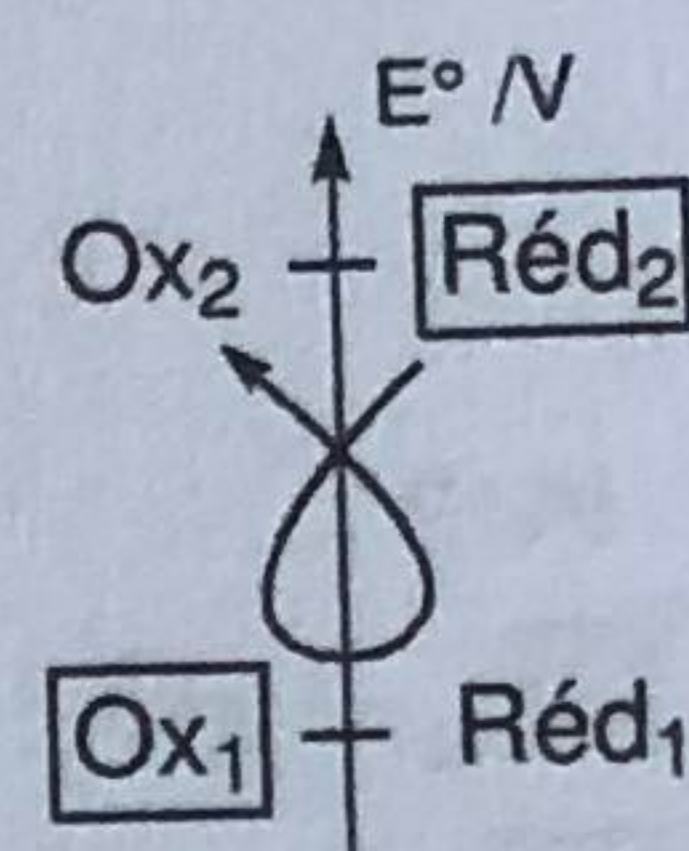
Le choix du conducteur électronique des électrodes permet d'ajuster les valeurs des surtensions de façon à adapter la tension de seuil et à limiter d'autres réactions d'oxydoréduction pouvant éventuellement entrer en compétition.



Courbes $i - E$ pour les couples Ox_2/Red_2 et Ox_1/Red_1 .

UN PEU D'HISTOIRE

La première électrolyse a été réalisée sur l'eau en 1800 par William Nicholson et Sir Anthony Carlisle. L'analyse des produits O_2 et H_2 a permis de déterminer la formule chimique H_2O .



Une membrane échangeuse d'ions peut être ajoutée pour séparer les compartiments anodique et cathodique de l'électrolyseur afin d'éviter des réactions non souhaitées entre les réactifs et produits d'oxydation et de réduction.

$\eta = E - E_{\text{eq}}$ où E correspond au potentiel d'électrode pour lequel le courant est non négligeable.

Dans la pratique, il est nécessaire d'appliquer une d.d.p. ΔV supérieure à la **tension de seuil** pour obtenir un courant notable et contrebalancer la **chute ohmique** Ri due à la résistance R de la solution entre les électrodes.

$$\Delta V = \Delta V_{\text{seuil}} + Ri$$

Afin de minimiser le terme de chute ohmique, il est possible de :

- **rapprocher le plus possible les électrodes** ;
- utiliser **des concentrations élevées d'espèces ioniques** ou ajouter un **électrolyte support** (« sel de fond ») composé d'ions non électroactifs (par exemple des solutions concentrées de nitrate ou de perchlorate de potassium KNO_3 ou KClO_4).

Rendement faradique

Le **rendement faradique** est la proportion de charge délivrée par le générateur et effectivement utilisée pour la formation des produits. Il est défini par :

$$r_{\text{farad}} = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}}$$

avec :

- n_{exp} : la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement (déterminée par dosage ou par pesée) ;
- $n_{\text{théo}}$: la quantité de matière de produit théoriquement formée par électrolyse, calculable à partir de la charge Q délivrée par le générateur pendant la durée de l'expérience :

$$n_{\text{théo}} = \frac{Q}{n\mathcal{F}} = \frac{1}{n\mathcal{F}} \int_{t=0}^{t_{\text{final}}} i dt$$

où :

- i est l'intensité du courant délivrée par le générateur ;
- n est le nombre d'électrons échangés ;
- $\mathcal{F} = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante de Faraday.

Si l'intensité i est constante pendant la durée de l'électrolyse Δt , la charge délivrée par le générateur vaut $Q = i\Delta t$ et $n_{\text{théo}}$ se simplifie en :

$$n_{\text{théo}} = \frac{i\Delta t}{n\mathcal{F}}$$

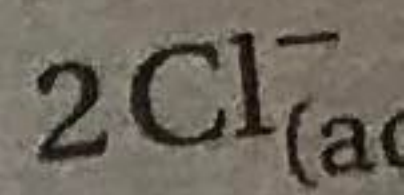
Mise en œuvre pratique

1. Fixer les électrodes à un support porte-électrodes et les relier au générateur en connectant l'anode à la borne $\oplus$ et la cathode à la borne $\ominus$.
2. Insérer un ampèremètre en série dans le circuit.
3. Plonger les électrodes dans la solution et démarrer éventuellement l'agitation magnétique.
4. Imposer la d.d.p. ΔV souhaitée (éventuellement choisie après étude des courbes $i - E$) et déclencher un chronomètre. Relever la valeur de l'intensité du courant i au cours de l'électrolyse.
5. À la fin de l'électrolyse, arrêter le chronomètre et relever la valeur de Δt .

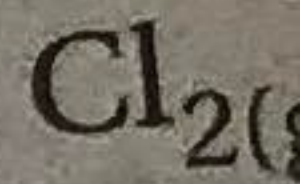
Cette formule est valide pour la réaction $\text{Ox} + ne^- = \text{Réd}$ et sera à adapter pour d'autres nombres stœchiométriques.

Régler éventuellement le calibre de l'ampèremètre afin qu'il soit adapté à la valeur de l'intensité mesurée.

Synthèse de l'eau de Javel
L'eau de Javel est une solution aqueuse d'ions hypochlorite OCl^- obtenue par électrolyse d'une solution de chlorure de sodium NaCl (sel de table) en présence d'un courant continu. Le dichlore se dissout dans l'eau de Javel :



Le dichlore se dissout dans l'eau de Javel :



Étude thermodynamique
La comparaison de la thermodynamique et de la cinétique permet de :

- la cathode
- l'anode

Étude cinétique
Le tracé des courbes $i - E$ permet de déterminer une surtension à l'initiation des ions H^+ ou OH^- (surtension plus faible que celle des autres ions). Les courbes $i - E$ permettent de réaliser l'électrolyse.

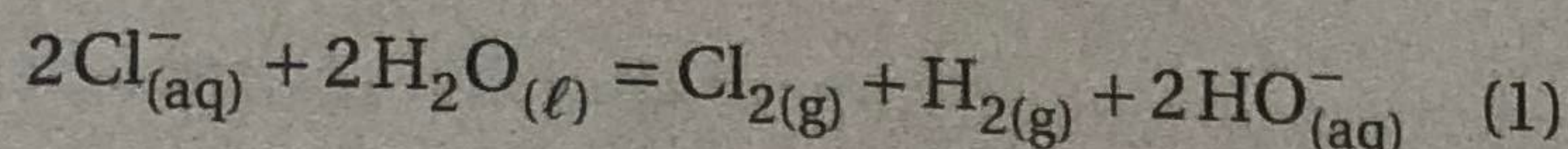
Courbe
avec

Électrolyse
L'électrolyse est menée avec une d.d.p. constante.

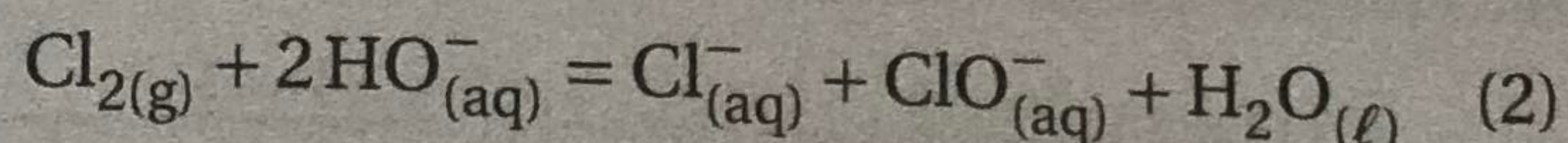
ET CONCRÈTEMENT À LA PAILLASSE ?

Synthèse de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire d'ions hypochlorite ClO^- et chlorure Cl^- . Elle peut être synthétisée par électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl qui produit du dichlore Cl_2 :



Le dichlore se dismute alors spontanément en milieu basique pour former l'eau de Javel :



Étude thermodynamique

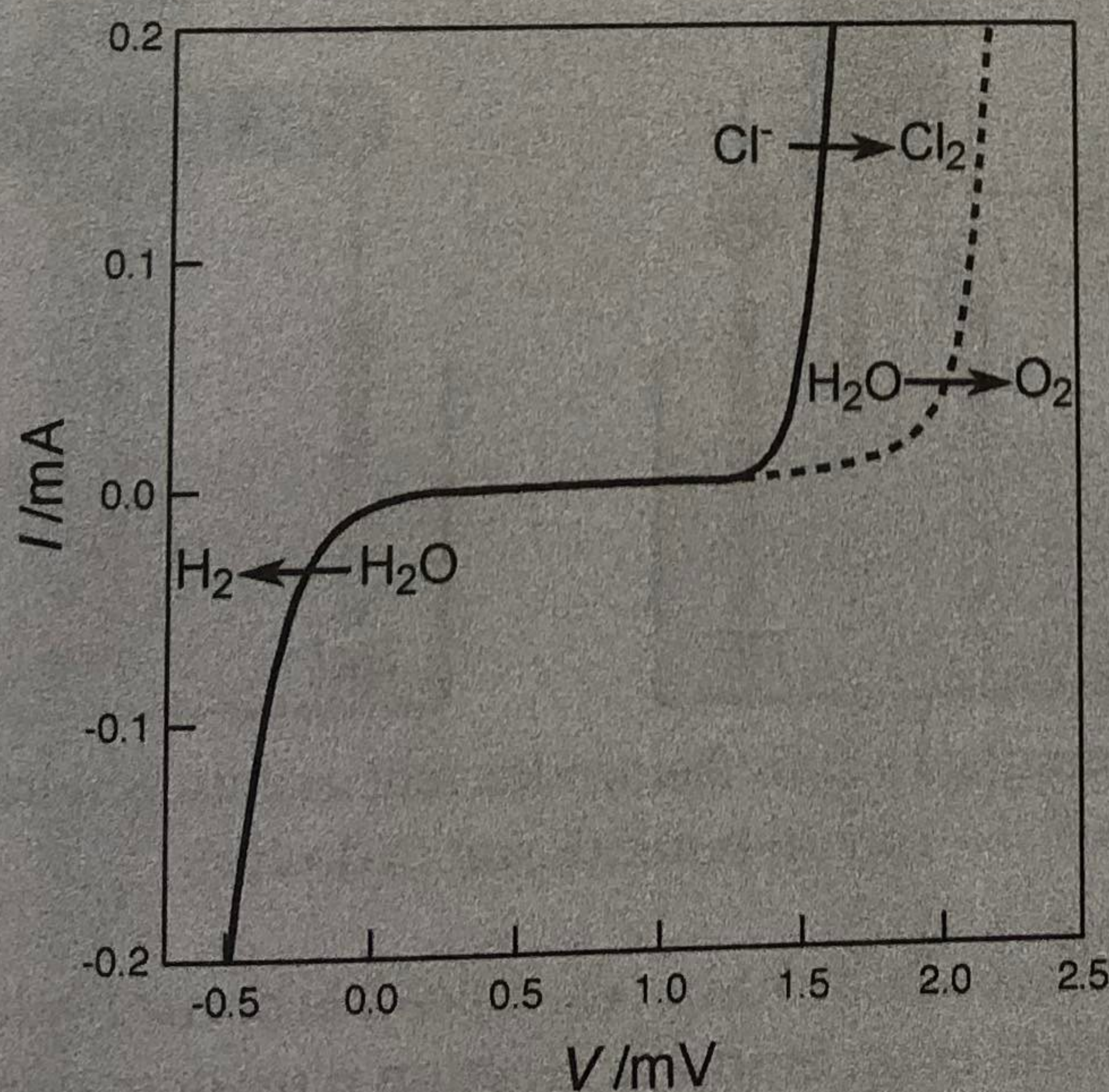
La comparaison des potentiels standard montre que d'un point de vue thermodynamique et pour l'application d'une d.d.p. minimale de 1,23 V :

- la cathode doit être le siège de la réduction de l'eau ;
- l'anode doit être le siège de l'oxydation de l'eau.

Étude cinétique

Le tracé des courbes $i - E$ sur électrode de carbone vitreux met en évidence une surtension anodique importante pour l'oxydation de l'eau. Ainsi, l'oxydation des ions chlorure se produit pour une différence de potentiel imposée plus faible que l'oxydation de l'eau.

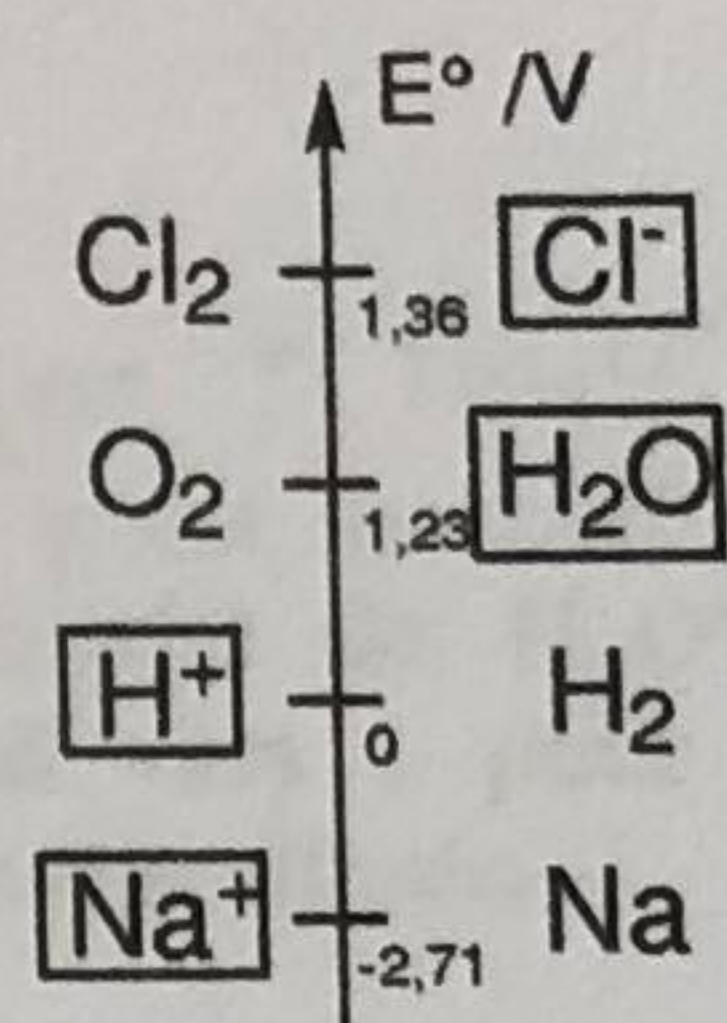
Les courbes $i - E$ montrent également que la tension de seuil à appliquer pour réaliser l'électrolyse est de l'ordre de 1,4 V.



Courbes $i - E$ tracées sur carbone vitreux pour une solution aqueuse avec (—) et sans (---) chlorure de sodium de concentration $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Électrolyse

L'électrolyse de 100 mL d'une solution de chlorure de sodium à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est menée sur électrodes de graphite pendant $\Delta t = 20 \text{ min}$ en appliquant une d.d.p. de 5,4 V. L'intensité du courant relevée au cours du temps est constante et vaut $i = 380 \text{ mA}$.

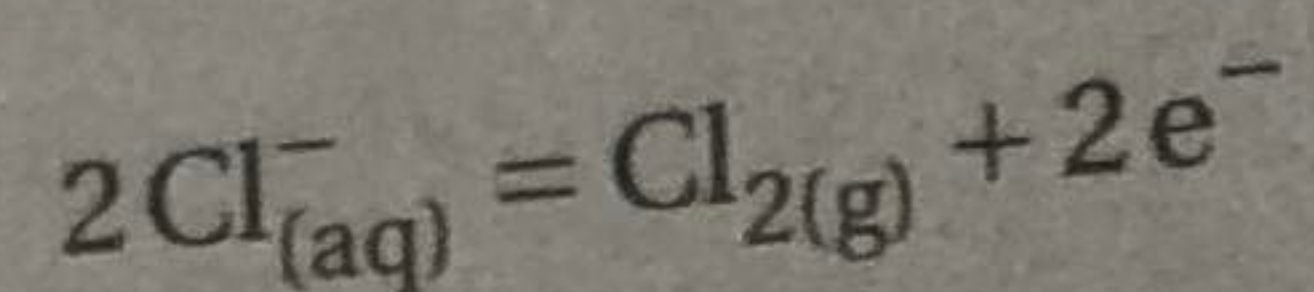


Si on impose une d.d.p. trop élevée, l'oxydation de l'eau se fera simultanément à celle du dichlore en abaissant le rendement faradique.

Cette électrolyse est utilisée industriellement et permet de produire environ 1,5 million de tonnes de Cl_2 par an en France.

Fiche n°9

La quantité de matière d'ions hypochlorite ClO^- théoriquement formés $n_{\text{théo}}$ est égale à celle de dichlore Cl_2 produite par électrolyse (réaction (2)). D'après la réaction (1), la demi-équation rédox associée à la production de dichlore Cl_2 s'écrit :



$$\Rightarrow n_{\text{théo}} = \frac{i\Delta t}{n\mathcal{F}} = \frac{380 \cdot 10^{-3} \times 20 \times 60}{2 \times 96485} = 24 \text{ mmol}$$

La quantité de matière des ions hypochlorite ClO^- réellement formée est déterminée par titrage iodométrique (titrage indirect en retour, voir fiche 6). Une expérience a donné : $n_{\text{exp}} = 20 \text{ mmol}$. Le rendement faradique $n_{\text{exp}}/n_{\text{théo}}$ vaut alors 83 %.

POUR ALLER PLUS LOIN...

Comment tracer des courbes $i - E$?

Pour mesurer simultanément le potentiel E d'une électrode dite **électrode de travail** (T) ainsi que l'intensité du courant i qui la traverse, il est nécessaire d'utiliser un montage à **trois électrodes**.

Un générateur (G) est relié à l'électrode de travail et à une électrode inerte appelée **contre-électrode** (CE) ou **électrode auxiliaire**. Le courant i traversant le circuit est mesuré par un ampèremètre (A). Un voltmètre (V) mesure la d.d.p. entre l'électrode de travail et une **électrode de référence** (Réf) ce qui permet de déduire le potentiel E . La forte impédance du voltmètre empêche le passage de tout courant dans l'électrode de référence, ce qui pourrait l'endommager.

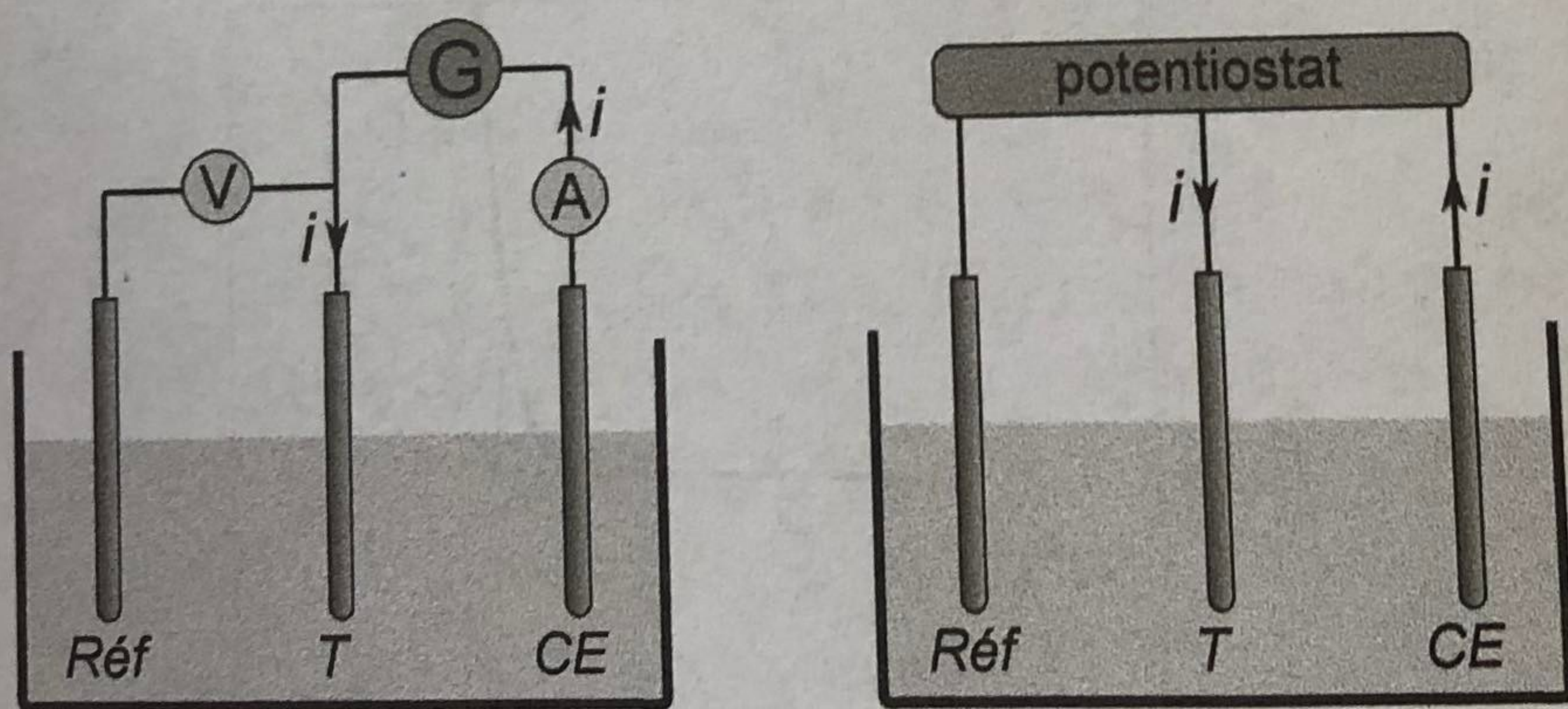


Schéma d'un montage à trois électrodes reliées à un générateur (à gauche) ou un potentiostat (à droite).

Dans le cas où l'électrode de travail est reliée à la borne $\oplus$ du générateur, elle joue le rôle d'anode et on étudie la réaction d'oxydation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$. Lorsqu'elle est reliée à la borne $\ominus$, il s'agit de la cathode et la réaction de réduction $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$ est étudiée. Sur la courbe $i - E$, le signe de i est choisi par convention tel que : $i > 0$ pour l'oxydation et $i < 0$ pour la réduction.

Les trois électrodes peuvent également être directement reliées à un **potentiostat**. Cet appareil permet de maintenir le potentiel de l'électrode de travail à la valeur souhaitée quel que soit le courant qui circule dans le circuit.

La **pHmétrie** est une technique pour mesurer la quantité de protons H^+ dans une solution. Dans cette fiche, on se concentre sur l'utilisation d'une **électrode de verre**, associée à une **électrode de référence**. Dans cette fiche, on se concentre sur les protons H^+ sont sous forme de H_3O^+ notés $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$.

Par définition :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

Dispositif expérimental

Électrode indicatrice

Une électrode de verre est immergée dans la solution dont on veut mesurer le pH.

électrode de verre

fil d'argent -
précipité de $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ -
solution de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
bulbe de verre

À l'intérieur du bulbe, la concentration fixée à une valeur constante, couverte d'un précipité d'argent-chlorure.