

# Chapitre 8

## Electrolyse

### Solution électrolytique :

Les solutions contenant des substances dissoutes sous forme de cations et d'anions sont des **conducteurs électriques** grâce à la **migration des ions** de la solution. On les appelle des solutions électrolytiques.

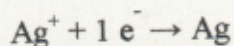
Par extension, tous les composés qui se prêtent à la dissociation électrolytique sont des **électrolytes**. En particulier, les sels fondus sont des électrolytes.

### Electrolyse :

On peut forcer les réactions rédox à l'aide d'un **courant électrique**. Cette opération, qui se produit en immergeant deux électrodes dans un électrolyte, s'appelle l'**électrolyse**. Il se produit une réduction à la **cathode** et une oxydation à l'**anode**.

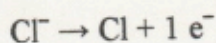
#### Pôle négatif :

Le pôle négatif, ou **cathode**, attire les cations qui y sont réduits. Les ions de la solution qui captent le plus facilement les électrons, c'est-à-dire ceux dont le pouvoir oxydant est le plus fort, sont transformés les premiers :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , etc...



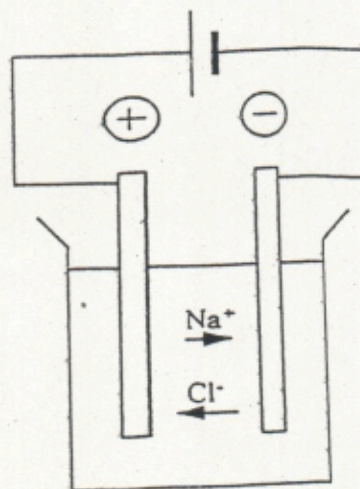
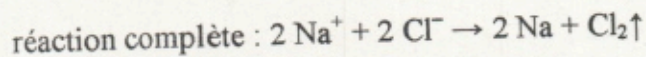
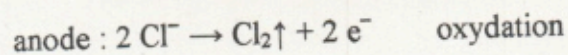
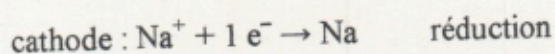
#### Pôle positif :

Le pôle positif, ou **anode**, attire les anions qui y sont oxydés. Les ions de la solution qui donnent le plus facilement des électrons, c'est-à-dire ceux dont le pouvoir réducteur est le plus fort, sont oxydés les premiers :  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc ...



### Electrolyse du NaCl fondu :

Les réactions rédox sont :

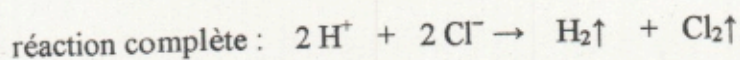
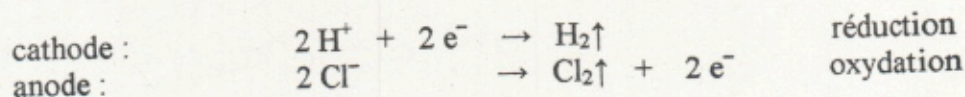




Comme l'électrolyse se passe à environ 900°C, le sodium métallique produit, qui fond à 98°C, se trouve sous forme liquide. Moins dense que le chlorure de sodium, il surnage dans la cuve autour de la cathode.

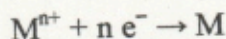
### Electrolyse de l'acide chlorhydrique :

L'électrolyse du HCl en solution aqueuse produit à l'anode du chlore et à la cathode de l'hydrogène. On a les réactions :



### Lois de Faraday :

Lors d'une réduction d'un cation métallique à une anode, le cation réagit avec un nombre entier  $n$  d'électrons pour se transformer en métal :



Cette relation montre que pour obtenir une mole d'atomes métalliques, il faut mettre en jeu  $n$  moles d'électrons. Or, la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons est, par définition, égale à la **constante de Faraday  $F$**  :

$$F = 6,02 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}] \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} [\text{C}] = 96\,489 [\text{C/mol}]$$

Cette constante permet de calculer la charge électrique utilisée durant une électrolyse. La charge est égale au nombre de moles fois la constante de Faraday :

$$Q = n \cdot F$$

La relation entre le courant et la quantité de matière transformée est résumée dans les lois de Faraday :

1<sup>ère</sup> loi : Les quantités de matière mises en jeu aux électrodes sont directement proportionnelles à la quantité de courant électrique qui traverse l'électrolyte.

2<sup>ème</sup> loi : Pour oxyder ou réduire une mole aux électrodes, il faut mettre en jeu une quantité d'électricité théoriquement égale à un nombre entier de Faradays.

### Application de l'électrolyse :

- *Production de métaux alcalins par électrolyse de leurs sels fondus :*  
voir ci-dessus : « électrolyse du chlorure de sodium fondu ».

- *Purification des métaux :*

Durant l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à l'aide de deux électrodes de cuivre, l'anode s'amincit : le cuivre s'oxyde et se dissout dans la solution. En même temps, les ions cuivre sont réduits à la cathode, qui s'épaissit d'une couche de cuivre très pur. Par ce transfert de cuivre de l'anode à la cathode, le métal est purifié, laissant les impuretés de l'anode dans la solution.



- *Electrolyse de l'alumine* : voir ci-dessous.

## L'électrolyse de l'aluminium :

### Minerai d'aluminium :

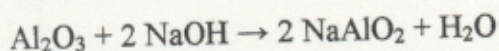
On trouve de l'aluminium dans de nombreuses roches, soit sous forme de silicates d'aluminium, soit sous forme d'oxyde d'aluminium. La bauxite est le seul minerai d'aluminium exploité ; son constituant principal est l'alumine hydratée,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

On peut distinguer deux sortes de bauxites :

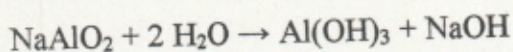
1. les bauxites rouges, relativement pauvres en alumine et en silice, mais riches en oxydes de fer. Elles sont utilisées pour l'obtention de l'alumine.
2. les bauxites blanches, riches en alumine et en silice, ce dernier composé empêchant leur utilisation dans la préparation de l'alumine.

### Métallurgie :

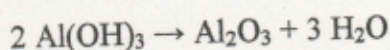
L'aluminium présente une grande affinité pour l'oxygène, c'est un réducteur énergétique. Il faut l'obtenir à l'état le plus pur possible, ce qui implique une bonne purification du minerai. Après broyage, la bauxite est attaquée par une solution d'hydroxyde de sodium qui transforme l'aluminate de sodium selon l'équation :



Les silicates et les oxydes de fer restent sous forme solide. Ils sont éliminés par décantation. La solution, appelée également liqueur, est ensuite dirigée sur des réservoirs de précipitation où l'on procède à la décomposition de l'aluminate de sodium par la réaction :



Après filtration, le précipité est séché puis calciné à  $1200^\circ\text{C}$ . Durant cette phase, l'hydroxyde d'aluminium se transforme en alumine anhydre :

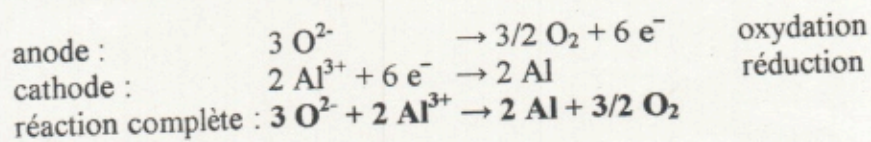


On peut alors procéder à l'obtention du métal par électrolyse en bain fondu. Ce dernier est constitué de cryolithe ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ ) dans laquelle on dissout l'alumine. L'opération a lieu à  $950^\circ\text{C}$ . En effet, la cryolithe et l'alumine forment un mélange dont le point de fusion se situe aux environs de  $900^\circ\text{C}$ , alors que l'alumine pure ne fond qu'à  $2050^\circ\text{C}$ .

### Electrolyse :

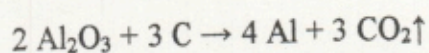
Dans le bain de fusion, les ions importants sont  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{O}^{2-}$  qui proviennent de l'alumine. Le fond de la cuve ainsi que l'aluminium formé constituent la cathode. Le pôle positif est formé de plusieurs anodes en carbone très pur.

Les réactions rédox sont :





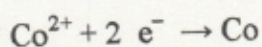
L'oxygène produit provoque la combustion des anodes en carbone. Cette réaction produit du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CO}$  qu'il faut éliminer, car il est très toxique.  
La réaction globale peut donc s'écrire sous la forme :



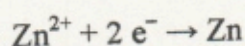
La tension minimale permettant de produire une électrolyse de l'aluminium en fusion est de 1,05 V. Cependant, dans la pratique on utilise une tension d'environ 4 V, ce qui permet de compenser des effets de polarisation et la chute de tension par effet Joule.

### Exercices :

8.1. On électrolyse une solution de chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2$  durant 30 minutes avec un courant d'intensité constante égale à 3 A. Quelle est la masse de cobalt métallique réduit à la cathode selon l'équation :



8.2. Quelle masse de zinc peut-on réduire à la cathode avec une quantité d'électricité de 32 850 A.s, selon l'équation :



8.3. Calculez la masse d'aluminium produite par électrolyse utilisant un courant de 40 A durant 30 minutes.