

Électrolyse et générateurs électrochimiques

Introduction :

Il est vrai que les chimistes se sont intéressé·es dans un premier temps aux réactions spontanées pour en tirer profit. Cependant, certaines réactions non spontanées, c'est-à-dire n'ayant pas lieu naturellement, peuvent avoir un grand intérêt pour la recherche ou l'industrie. Bien qu'il en existe de nombreuses, une des réactions non spontanées présentant un atout majeur pour les chimistes est l'électrolyse.

Ce cours présente dans une première partie le dispositif et le fonctionnement d'un électrolyseur avant de développer dans une seconde partie des exemples d'utilisation. Pour finalement, traiter les dispositifs capables de stocker l'énergie.

1 | Électrolyseur

a. Constitution et fonctionnement

Une pile est un dispositif capable de transformer l'énergie chimique en énergie électrique, en mettant en jeu une transformation chimique spontanée. Mais il existe un dispositif capable de transformer de l'énergie électrique en énergie chimique : un **électrolyseur**.



Définition

Électrolyseur :

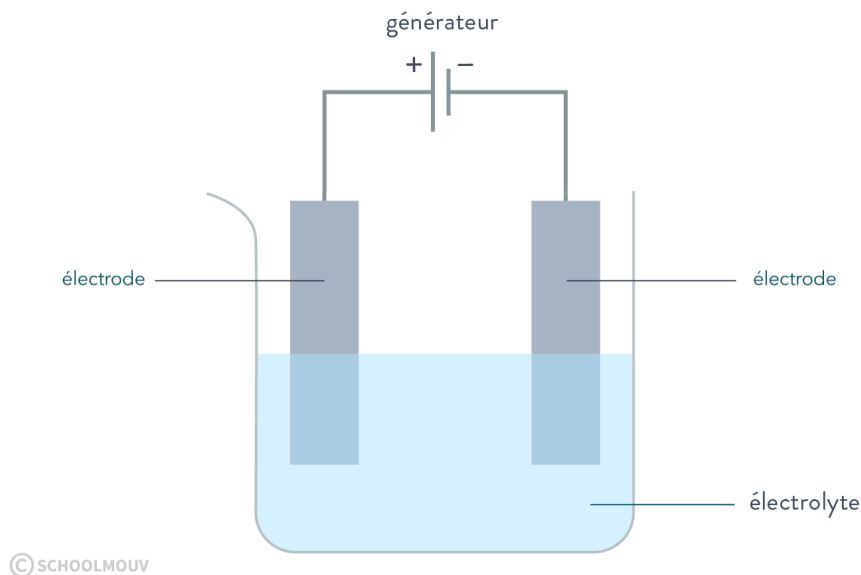
Un électrolyseur est un dispositif physique auquel de l'énergie électrique est fournie pour réaliser une transformation chimique non spontanée (forcée), c'est-à-dire pour effectuer une électrolyse.

→ Une **électrolyse** est une méthode permettant de convertir l'énergie électrique en énergie chimique. Des réactions chimiques sont donc activées grâce à l'apport d'un courant électrique.



Le principe de fonctionnement d'une électrolyse repose sur des réactions d'oxydoréductions non spontanées.

Pour cela, un générateur de courant continu fournit des électrons qui forceront la réaction chimique à avoir lieu dans le sens opposé à celui observé lors d'une réaction chimique spontanée. Le générateur est relié au circuit par deux électrodes plongées dans une **solution électrolytique** (c'est-à-dire contenant des ions).

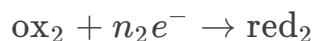


b. Transfert des électrons

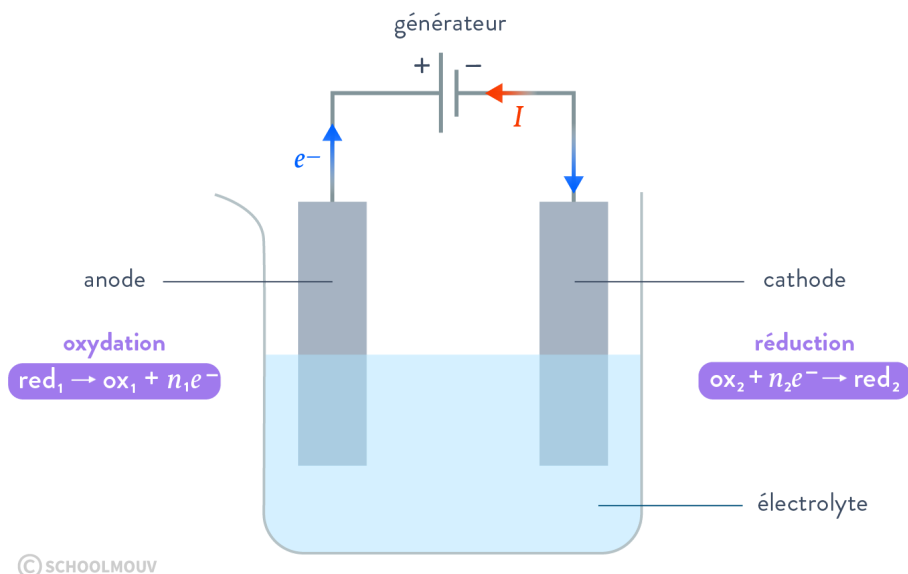
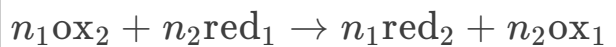
- **L'anode** est l'électrode sur laquelle se déroule une **oxydation** : les électrons provenant de cette électrode se dirigent vers la borne positive du générateur. L'équation est la suivante :



- **La cathode** est l'électrode sur laquelle se déroule une **réduction** : les électrons proviennent de la borne négative du générateur. L'équation est la suivante :



→ Ainsi, l'équation de cette oxydoréduction est :



 À retenir

L'équation de la réaction support de **l'électrolyse** est une réaction d'oxydoréduction non spontanée. Le courant électrique, qui se trouve être en sens opposé, est fourni par un générateur extérieur. De plus, ce courant électrique est dû aux électrons qui sortent de la borne négative du générateur.

c. Charge électrique mise en jeu lors d'une électrolyse

Nous savons que le générateur de l'électrolyseur délivre un courant continu d'intensité I . Ainsi, nous pouvons quantifier **la charge électrique Q** qui circule dans le circuit électrique pendant une durée Δt :

$$Q = I \Delta t$$

Avec :

- I l'intensité constante en ampère (A) ;
- Δt la durée en seconde (s) ;

- Q la charge électrique en coulomb (C), ou en ampèreseconde (As) ou encore en ampèreheure (Ah).



L'expression de la charge électrique Q d'un électrolyseur est semblable à la formule de la charge maximale Q_{\max} d'une pile.



Lors d'une électrolyse, la réaction chimique met en jeu n électrons circulant dans le circuit, ainsi la charge électrique Q est proportionnelle au nombre d'électrons échangés aux électrodes soit :

$$\begin{aligned} Q &= n \times N_A \times e \\ &= \boxed{n \times F} \end{aligned}$$

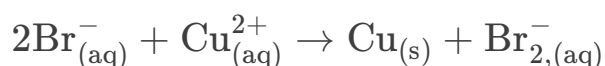
Avec :

- n la quantité de matière en mole d'électrons (mol) ;
- N_A la constante d'Avogadro égale à $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- e la charge élémentaire environ égale à $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- F la constante de Faraday environ égale à $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2 | Des réactions d'électrolyse

a. L'électrolyse du bromure de cuivre

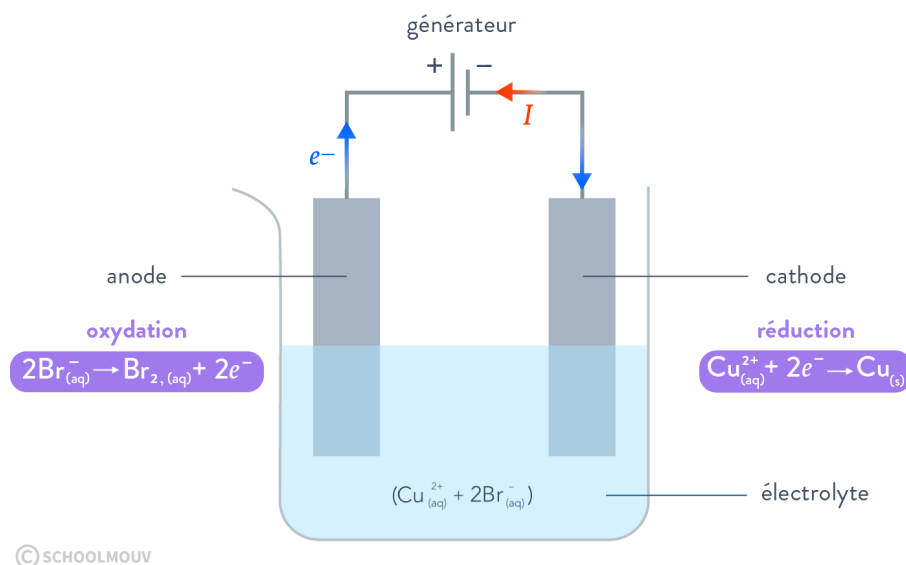
Nous voulons récupérer du cuivre solide à partir des ions Cu^{2+} par la réaction suivante :



Cependant cette réaction a une constante d'équilibre $K = 8,3 \times 10^{-26}$, elle n'est donc ni favorable ni spontanée.

→ Pour pouvoir mener cette réaction d'oxydoréduction à bien, il faut la forcer dans le sens direct.

Pour cela, nous mettons au point un **protocole** d'électrolyse où un générateur est relié à deux électrodes de graphite plongées dans un électrolyte de bromure de cuivre ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$).



En additionnant la demi-équation d'oxydation qui se produit à l'anode et la demi-équation de réduction qui se produit à la cathode, nous obtenons l'équation de réaction suivante :

- À l'anode : $2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-} \rightarrow \text{Br}_{2,(\text{aq})} + 2e^{-}$
- À la cathode : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

→ Équation : $2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-} + \text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Br}_{2,(\text{aq})}$



L'électrolyse du bromure de cuivre est effectuée pendant **2 heures** avec une intensité constante $I = 1 \text{ A}$ fournie par le générateur.

- **Calculer la quantité de matière de cuivre solide ($\text{Cu}_{(\text{s})}$) que cette électrolyse a formé**

Pour cela, nous devons calculer la **quantité d'électricité** qui a traversé l'électrolyseur :

$$\begin{aligned} Q &= I \Delta t \\ &= 1 \times 2 \\ &= 2 \text{ Ah} \\ &= 2 \times 3\,600 \\ &= \boxed{7\,200 \text{ C}} \end{aligned}$$

Ainsi, la **quantité de matière d'électrons** qui a circulé durant cette électrolyse est :

$$\begin{aligned} Q &= n \times e \times N_A \\ &= n \times F \end{aligned}$$

Donc,

$$\begin{aligned} n &= \frac{Q}{F} \\ &= \frac{7\,200}{96\,485} \\ &= 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

Or selon la demi-équation : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$, nous pouvons dire que lorsque n moles d'électrons sont échangés, il y a $2n$ moles de cuivre formé soit : $n = 2n_{\text{Cu,formé}}$.

Alors,

$$\begin{aligned} n_{\text{Cu,formé}} &= \frac{n}{2} \\ &= \frac{7,5 \times 10^{-2}}{2} \\ &= 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \end{aligned}$$

Ainsi, au cours de l'électrolyse du bromure de cuivre, $3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de cuivre solide ont été formées.

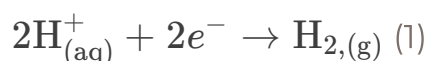
b. L'électrolyse de l'eau

La décomposition de l'eau est une réaction très intéressante et a plusieurs applications. Elle se fait selon l'équation de réaction suivante :

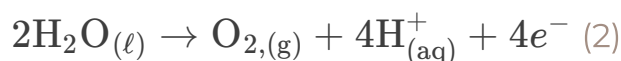


Cette réaction est non spontanée, elle n'a donc pas lieu que dans un électrolyseur et met en jeu les deux couples redox suivants : H^+/H_2 et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

- **À l'anode**, l'oxydation des ions H^+ a lieu selon la demi-équation (1) suivante :

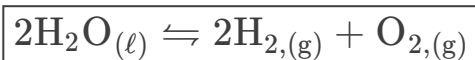


- **À la cathode**, la réduction des molécules d'eau a lieu selon la demi-équation (2) suivante :



Pour additionner deux demi-équations redox et en déduire l'équation de la réaction, le nombre d'électrons échangés doit être le même. Ainsi la demi-équation d'oxydation est multipliée par 2 et ajoutée à la demi-équation (2).

- Après élimination des électrons et protons présents, **l'équation de réaction de l'électrolyse** de l'eau est donc :



Exemple

L'électrolyse de l'eau est par exemple employée comme source d'oxygène dans les sous-marins. Ils utilisent l'eau de mer et une fois cette eau distillée, une partie va permettre d'obtenir de l'eau potable par ajouts de minéraux et une autre partie va être utilisée dans une électrolyse, afin de produire de l'oxygène suivant la réaction ci-dessus.

3 | Stockage et conversion de l'énergie chimique

a. Stockage d'énergie chimique

Le bon fonctionnement de notre société et de nos équipements est basé sur l'énergie électrique.

→ Les ressources renouvelables d'énergie sont préférables aux ressources fossiles pour minimiser l'impact écologique.

Cependant, les ressources renouvelables présentent une limite importante : elles ne sont disponibles que lorsque certaines conditions sont réunies, ce qui peut nous limiter dans leur utilisation.



Par exemple, l'énergie solaire peut être transformée en énergie électrique par les cellules photovoltaïques, mais le rayonnement solaire n'est pas homogène à la surface de la Terre et son intensité varie en fonction des saisons et des conditions météorologiques.

Il en est de même pour le fonctionnement des éoliennes qui nécessitent beaucoup de vent. Mais le vent n'est pas un phénomène permanent et dépend de nombreux paramètres sur lesquels nous n'avons aucun contrôle.

Pour pouvoir suivre la révolution qui s'opère dans le monde des énergies renouvelables, nous devons aussi mettre en place un moyen de **stocker** cette énergie lorsqu'elle est disponible, afin de pouvoir la réutiliser au besoin, même au moment où les conditions ne sont plus réunies.



Les piles sont des dispositifs capables de transformer une énergie chimique, obtenue suite à une réaction spontanée, en énergie électrique. Ces dispositifs permettent de stocker l'énergie.

Il est possible d'additionner le fonctionnement d'une pile comme générateur électrique, délivrant de l'énergie électrique, et celui d'un électrolyseur comme récepteur d'énergie électrique, stockant de l'énergie électrique en énergie chimique, dans un seul dispositif.

→ Cela permet de mettre au point des systèmes capables de stocker de l'énergie et de la refournir au besoin. On les appelle les **accumulateurs**.

b. Stockage de l'énergie électrique : accumulateur



Définition

Accumulateur :

Un accumulateur est un système de stockage de l'énergie électrique. Il fonctionne comme un générateur d'énergie chimique quand sa réaction se fait dans le sens spontané, et fonctionne comme un récepteur d'énergie électrique quand sa réaction se fait dans le sens opposé, c'est-à-dire non spontané.

→ Un accumulateur se distingue d'une pile grâce à son aptitude à la recharge.

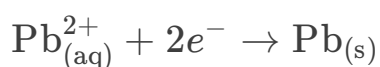
Le mode de fonctionnement d'un accumulateur se base sur deux phases, pour les développer nous allons prendre l'exemple de l'accumulateur au plomb.

1 Une phase de **charge** où l'accumulateur **reçoit** de l'énergie électrique d'un générateur. Cette énergie électrique est transformée en énergie chimique grâce à une réaction non spontanée.

◦ À l'anode s'effectue une oxydation, suivant l'équation suivante :



◦ À la cathode s'effectue une réduction, suivant l'équation suivante :



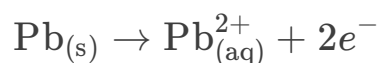
◦ Équation de réaction de la charge :



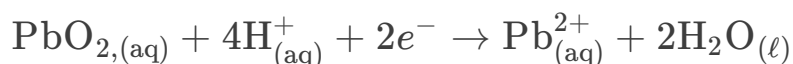
2 Une phase de **décharge** où l'accumulateur **fournit** de l'énergie chimique au circuit électrique. Cette énergie électrique est issue de l'énergie chimique

produite au cours d'une réaction spontanée.

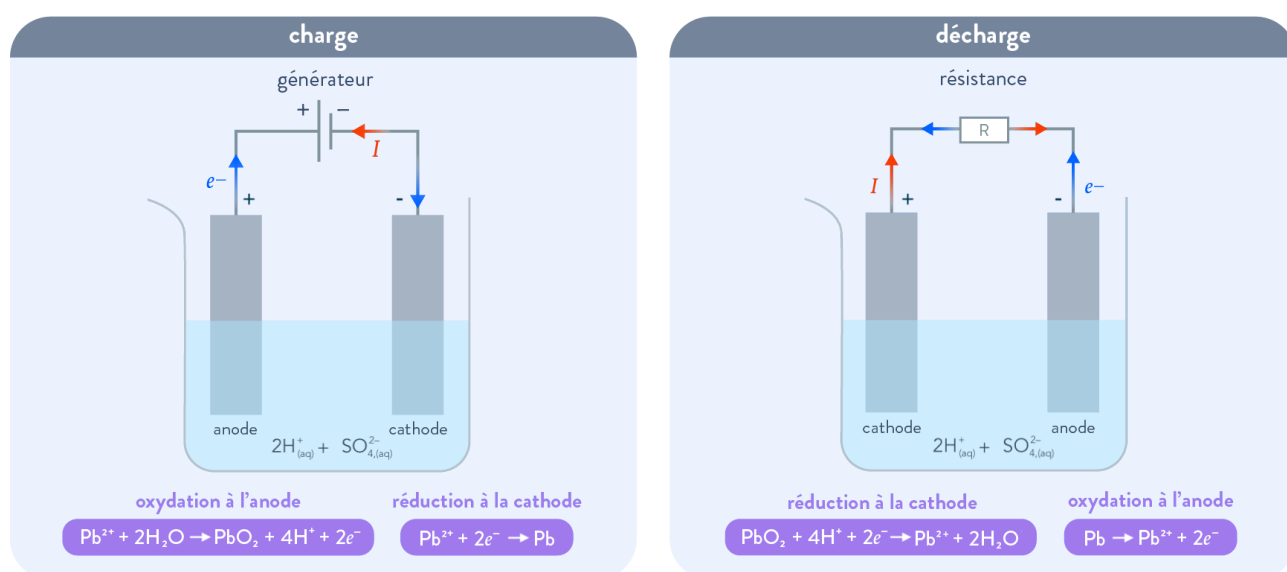
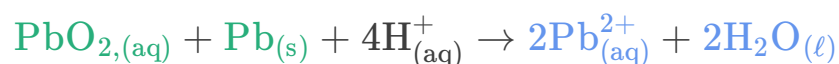
- À l'anode s'effectue une oxydation, suivant l'équation suivante :



- À la cathode s'effectue une réduction, suivant l'équation suivante :



- Équation de réaction de la charge :



© SCHOOLMOUV

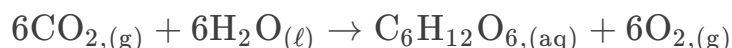
c. Stockage de l'énergie chimique : organisme chlorophyllien

Les feuilles des plantes ont la capacité à photosynthétiser ainsi elles peuvent stocker de l'énergie chimique.

En effet, les feuilles sont capables d'effectuer **deux réactions d'oxydoréduction inverses**, une spontanée et une non spontanée selon leur environnement.

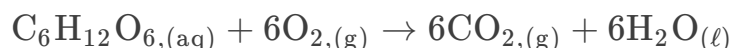
- En journée (phase claire), les plantes consomment du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) pour produire du dioxygène (O_2) et du glucose

($C_6H_{12}O_6$) : c'est la **photosynthèse** chlorophyllienne.



L'énergie reçue par les plantes dans ce cas est une énergie lumineuse provenant du Soleil.

- La nuit (phase sombre), en l'absence de cette énergie lumineuse, les plantes consomment le dioxygène et le glucose pour rejeter du dioxyde de carbone et de l'eau : c'est le phénomène de **respiration**.



L'énergie lumineuse solaire a été convertit en énergie chimique.

Conclusion :

L'électrolyse est une réaction d'oxydoréduction non spontanée par apport d'énergie électrique. Grâce à ce principe, nous pouvons contrôler et produire des réactions qui ne se produirait pas naturellement. Étant donné que l'énergie électrique est une ressource importante au bon fonctionnement de notre société, des dispositifs se basant sur l'électrolyse et la pile ont été mis en place pour la stocker et sont développés continuellement. D'autant plus que nos appareils et nos besoins en énergie électrique ne cessent de croître.