

-Forcer le sens d'évolution d'un système chimique: l'électrolyse (chapitre 9 de chimie) -

Introduction : Au sein des végétaux, s'effectuent naturellement des transformations forcées qui permettent aux plantes de se développer selon un processus appelé photosynthèse qui se fait de façon réversible. L'homme sait également réaliser des transformations, l'électrolyse, par exemple, dont les applications sont nombreuses comme les piles rechargeables dans nos Smartphones. Quel est le principe d'une électrolyse ?

I°) Des transformations spontanées aux transformations forcées :

a°) Réaction spontanée entre le cuivre (métal) Cu (s) et le dibrome Br_{2(aq)} en solution aqueuse :

Une transformation est dite spontanée si elle a lieu naturellement. Pour une transformation modélisée par : $a \times A_{(aq)} + b \times B_{(aq)} \rightarrow c \times C_{(aq)} + d \times D_{(aq)}$ où a, b, c et d sont des nombres stœchiométriques, A et B les réactifs et C et D les produits :

Le quotient de réaction initial Q_{ri} est un nombre sans unité noté $Q_{ri} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$ les concentrations sont des espèces sont en mol.L⁻¹.

Lorsque $Q_{ri} < K$ (constante d'équilibre de la réaction), le système évolue spontanément dans le sens direct (de la gauche vers la droite) de manière à ce que, à l'état final $Q_{rf} = K$

Exemple : manip prof : Dans un tube à essais, on met en présence de la tournure de cuivre (Cu) et du dibrome (Br₂) en solution aqueuse ($[Br_2]_i = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). La solution initialement jaune (couleur du dibrome en solution aqueuse) se colore progressivement en ; (couleur d'une solution aqueuse d'ions donc le cuivre métallique est consommé. L'équation de cette réaction est: + \rightleftharpoons + avec: $K = 1,2 \cdot 10^{25}$

Cette évolution est spontanée dans le sens direct de l'équation, ce qui est en accord avec le critère d'évolution :

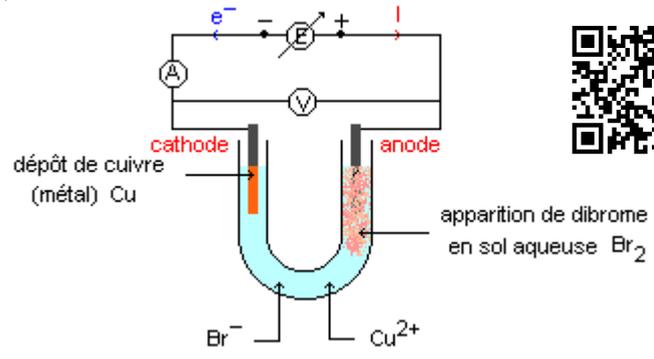
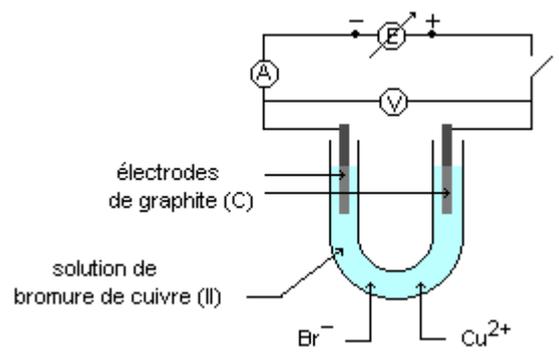
$$Q_{ri} = \frac{[Cu^{2+}]_i \times [Br^-]_i^2}{[Br_2]_i} \Rightarrow Q_{ri} = \frac{0 \times 0}{1,0 \times 10^{-2}} = \dots\dots\dots$$



b°) Transformation forcée :

1°) Expérience : <https://www.youtube.com/watch?v=VrPtQXIA7VQ>
<https://www.youtube.com/watch?v=CYOW9f95Fkq>

On réalise l'expérience schématisée ci-dessous (10 minutes de manipulation avec du $Cu^{2+}_{(aq)} + 2 Br^-_{(aq)}$ à 0,50 mol /L avec $I = 0,60 \text{ A}$; un élève met le chronomètre en route)



Le symbole du générateur barré d'une flèche représente un générateur dont on peut faire varier progressivement la tension entre ses bornes.

Nous appliquons une tension d'environ 2V, on observe un dépôt de sur l'électrode négative et l'apparition de de couleur en solution au voisinage de l'électrode positive.

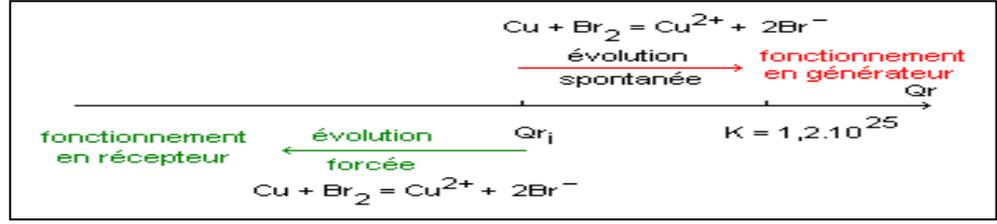
2°) **Interprétations :**

A la **cathode**: lieu de la **réduction** (moyen mnémotechnique **c** de cathode **consonne, r** de réduction **consonne**) + 2e⁻ = gain d'électrons, c'est une

A l'**anode**: lieu de la **oxydation** (moyen mnémotechnique **c** de cathode **consonne, r** de réduction **consonne**) = + 2e⁻ perte d'électrons c'est une

Bilan + = +

Ce bilan est **l'inverse** de celui correspondant à l'évolution spontanée évoquée dans le a°)





Lorsqu'un générateur de tension continue impose dans un système chimique (vase avec deux électrodes) un courant de sens inverse à celui qui est observé lorsque le système évolue spontanément (.....), il peut imposer à ce système d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée. C'est une réaction

Cette transformation forcée est appelée

L'électrode à laquelle se produit une **oxydation** est appelée (électrode par laquelle le entre dans l'électrolyseur).

L'électrode à laquelle se produit une **réduction** est appelée (Électrode par laquelle le sort de l'électrolyseur).

II°) **Quantité d'électricité transférée lors de l'électrolyse et variation de quantité de matière lors d'une électrolyse :**

1°) **Rappels du chapitre sens d'évolution d'un système chimique :**

Si l'on suppose que l'intensité du courant fourni par le générateur de courant continue est constant:

$$Q_{\text{max électricité lors électrolyse}} = I \times \Delta t \text{ (i en ampère , } \Delta t \text{ durée de fonctionnement en seconde)}$$

Soit $n_{(e)}$ la quantité de matière d'électrons échangés pendant Δt de l'électrolyse alors dans cette expression N_A est le nombre d'Avogadro ($N_A=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$Q_{\text{max}} = n_{(e)} \times N_A \times e = n_{(e)} \times F$$

e est la quantité d'électricité transportée par un électron (valeur absolue de sa charge : $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). Le produit $N_A \times e = F$ est appelé constante de faraday et vaut $F=96500 \text{ C/mol}$.

2°) **Variation de quantité de matière lors d'une électrolyse :**

La quantité de matière des produits formés lors d'une électrolyse est liée à la quantité de matière en électrons transférés.

On réalise l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Br}^{-}_{(aq)}$) à 0,50 mol /L pendant une durée de $\Delta t = 10$ minutes et $I=0,60 \text{ A}$ (rappel $M_{\text{Cu}}= 63,5 \text{ g/mol}$). Le tableau d'avancement de la transformation globale est :

Equation de la réaction		$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	+ $2 \text{Br}^{-}_{(aq)}$	=	$\text{Cu}_{(s)}$	+ $\text{Br}_{2(aq)}$	Quantité d'électrons échangés
Etat du système	Avancement	$n(\text{Cu}^{2+})$	$n(\text{Br}^{-})$		$n(\text{Cu})$	$n(\text{Br}_2)$	$n(e^{-})$
Etat initial	$x=0$	$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{ini}}$	$n(\text{Br}^{-})_{\text{ini}}$		0	0	0
Etat final	xf	$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{ini}} - x_f$	$n(\text{Br}^{-})_{\text{ini}} - 2x_f$		x_f	x_f	$2x_f$

En s'aidant du b°) du I°) (demi-équation d'oxydoréduction) la relation entre les quantités de matière en Cu formé et en dibrome (Br_2) et les quantités de matière d'électrons échangés est :

$$\dots\dots\dots = \frac{n(\acute{e})_{\text{échangé}}}{2} = \dots\dots\dots \text{ avec } I \times \Delta t = n(\acute{e})_{\text{échangé}} \times F \text{ donc } n(\acute{e})_{\text{échangé}} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$



$$\text{donc } n_{\text{Cu formé}} = \dots\dots\dots = \frac{I \times \Delta t}{2F} = \dots\dots\dots$$

$$\text{d'où } m_{\text{Cu formé}} = n_{\text{Cu formé}} \times M_{\text{Cu}} = \frac{I \times \Delta t}{2F} \times M_{\text{Cu}} = \dots\dots\dots$$



III°) **Application de l'électrolyse : Les accumulateurs**

<https://www.youtube.com/watch?v=EDRDrT8zSHA>

<http://www.cea.fr/multimedia/Pages/animations/energies/fonctionnement-pile-a-combustible.aspx>

a°) **Définition.**

Un accumulateur est un système chimique. Il peut:

-Fournir de à un circuit extérieur lorsqu'il évolue de façon spontanée. Il fonctionne alors en générateur et fait passer dans ce circuit extérieur un courant dont le sens est imposé par la transformation chimique spontanée. L'accumulateur se décharge.

- Fonctionner en lorsqu'on le branche aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent. Le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée. l'accumulateur se charge.

b°) **Réactions spontanées et réactions forcées dans le monde vivant.**

Il existe en chimie et en biochimie des réactions spontanées et des réactions forcées. Par exemple: la respiration et la photosynthèse chlorophyllienne.

La respiration : C'est un processus biologique dont le déroulement complexe passe par la dégradation d'un nutriment organique. Il apparaît une succession de réactions d'oxydoréduction mettant en jeu le dioxygène. Elle a, entre autres, pour effet de synthétiser la molécule d'ATP, réservoir d'énergie des cellules. Par exemple:

dégradation du glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = \dots\dots\dots$ C'est une réaction spontanée dans le sens direct.

La synthèse chlorophyllienne.

Il s'agit de la synthèse de matière organique avec l'aide de la lumière par les végétaux dits "chlorophylliens".

$$\dots\dots\dots = \dots\dots\dots$$

Il s'agit de la réaction inverse de la précédente (respiration). C'est donc nécessairement une réaction

L'énergie nécessaire est apportée par la lumière.