

ELECTROLYSE : TRANSFORMATIONS CHIMIQUES FORCÉES

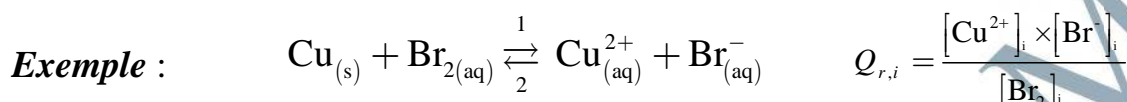
Problématique :

Comment forcer un système chimique à évoluer en sens inverse du sens spontané. Quel est le fonctionnement des piles rechargeables et de l'électrolyse ?

I. Différence entre transformation Spontanée et Forcée :

1) Evolution spontanée

Dans ce type de transformation l'état initial du système est hors équilibre. Il évolue donc vers l'équilibre de lui-même. Le quotient de réaction Q_r varie de sa valeur initiale $Q_{r,i}$ à sa valeur finale $Q_{r,f}$ qui tend vers K .



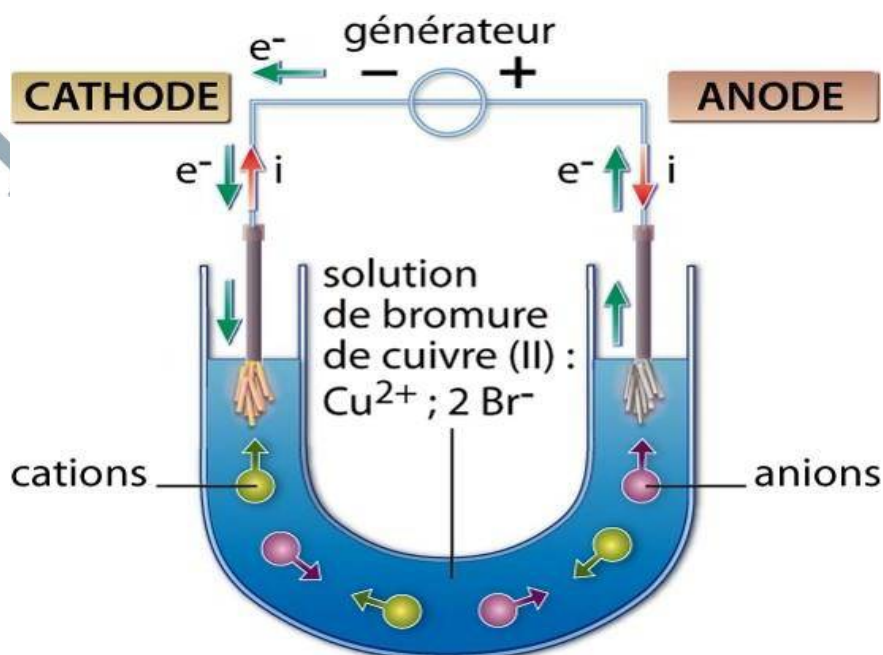
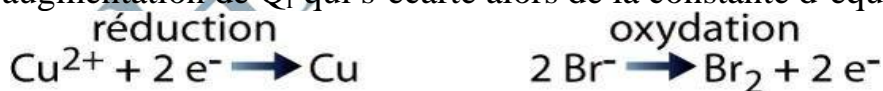
Si $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Br}^-] = 0$ alors $Q_{r,i} = 0$, alors que $K = 1,2 \cdot 10^{25}$. Donc le système évolue dans le sens direct correspondant à l'augmentation de Q_r jusqu'à sa valeur $Q_{r,f} = Q_{r,eq} = K$, si on le laisse évoluer jusqu'à l'équilibre.

2) Evolution forcée

On peut fournir de l'énergie au système pour lui imposer de s'écarter de son état d'équilibre. Le quotient de réaction Q_r varie de sa valeur initiale $Q_{r,i}$ à sa valeur finale $Q_{r,f}$ qui s'écarte de K .



On constate que le système constitué d'une solution ($\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Br}_{(aq)}^-$) est à l'équilibre. Donc $Q_r = K = \frac{1}{1,2 \cdot 10^{25}} = 8,2 \cdot 10^{-26}$. le système évolue, si on fait passer un courant, vers la formation de cuivre et de dibrome. Donc la formation de dibrome Br_2 correspond à l'augmentation de Q_r qui s'écarte alors de la constante d'équilibre K .



II. Electrolyse

1) Définition :

L'électrolyse est une transformation chimique *forcée* produite par la circulation du courant électrique débité par un générateur. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique.

2) Réalisation :

L'électrolyse s'effectue dans un électrolyseur contenant une solution électrolytique et 2 électrodes reliées chacune à une borne d'un générateur qui impose le sens du courant dans le circuit.

3) Réactions aux électrodes

L'électrode reliée à la borne \oplus du générateur est **l'anode** :

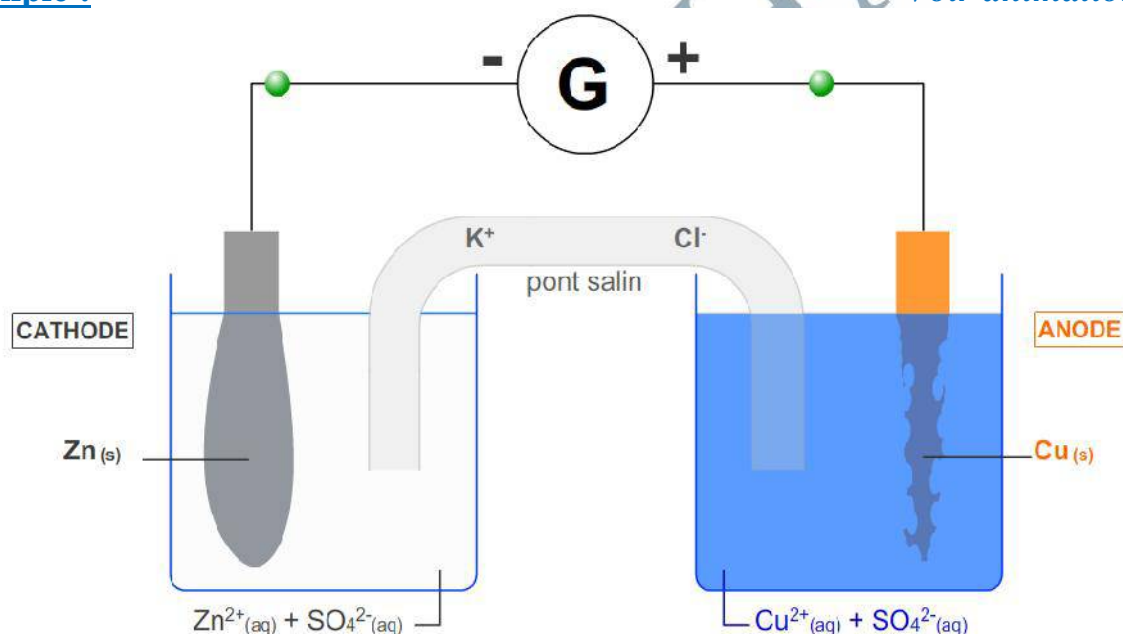
☞ il y a oxydation anodique : $\text{Red}_2 \rightarrow \text{Ox}_2 + n_2 e^-$

L'électrode reliée à la borne \ominus du générateur est **la cathode** :

☞ il y a réduction cathodique : $\text{Ox}_1 + n_1 e^- \rightarrow \text{Red}_1$

Exemple :

Voir animation 1



4) Fonctionnement de l'électrolyse

voir Doc annexe

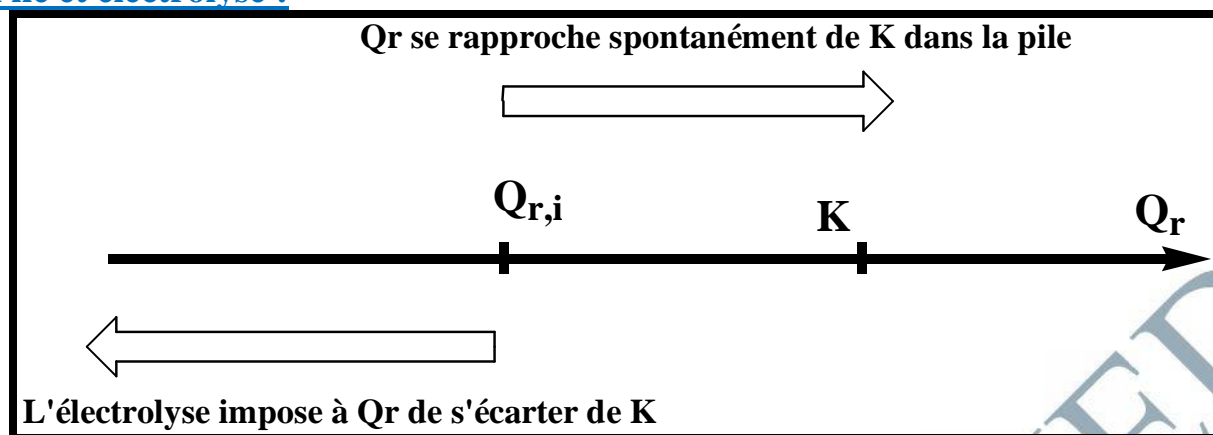
Le courant est dû au déplacement des électrons dans le fil et les électrodes (sens de I opposé au sens de déplacement des électrons) et au déplacement des ions dans la solution ionique (sens de I dans le sens de déplacement des ions positifs et sens de I opposé à celui des ions négatifs).

**Les Anions (ions négatifs) se déplacent vers le pôle (+) : l'Anode.
et les Cations (ions positifs) vers se déplacent vers le pôle (-) la Cathode.**

La réaction de réduction des Cations ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$) se fait à la Cathode.

La réaction d'oxydation des Anions ($2\text{Br}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$) se fait à l'Anode.

5) Pile et électrolyse :



- Un même système chimique peut donc fonctionner en pile ou en électrolyse.
- Pour une transformation forcée : électrolyse, le quotient de réaction du système chimique s'éloigne de la constante d'équilibre K.
- Le fonctionnement en pile correspond à l'évolution spontanée dans lequel Q_r se rapproche de la constante d'équilibre K.
- Les réactions qui se produisent aux électrodes sont alors inverses l'une de l'autre.

Dans la pile :

Pôle (+) : réduction de l'oxydant, pôle (-) : oxydation du réducteur.

Dans l'électrolyseur :

Pôle (+) : oxydation du réducteur, pôle (-) : réduction de l'oxydant.

- Le bilan de matière d'une électrolyse se fait de la même manière que celui de la pile.
- La quantité d'électricité qui traverse l'électrolyseur pendant le temps Δt est $Q = I \cdot \Delta t$.
- Le nombre de moles d'électrons correspondant est $n(e^-) = Q/F$ avec F : la constante de faraday $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6) Intérêt de l'électrolyse

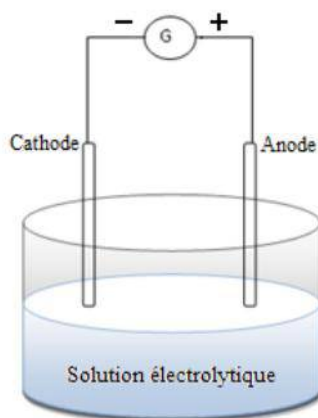
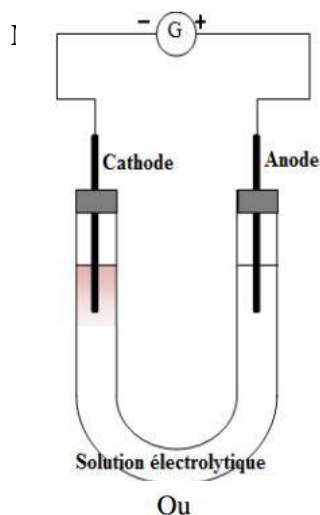
- Production industrielle de produits chimiques de base : l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium permet de produire du dichlore Cl_2 , du dihydrogène H_2 et de la soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$).
- Purification des métaux : l'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre consomme du cuivre contenant des impuretés à l'anode, et dépose du cuivre pur à la cathode.
- Recharge des accumulateurs.
- Dépôts protecteurs à la surface des métaux : placage d'objets par galvanoplastie
- L'électrolyse produit le dihydrogène H_2 par électrolyse de l'eau.

Exemple:

Electrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaC

On introduit dans un tube en U une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$). Deux électrodes en graphite

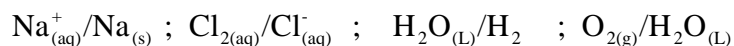
plongées dans la solutions et reliées chacune à l'une des bornes (positive ou négative) d'un générateur de tension continue G.



Les espèces chimiques en solutions :

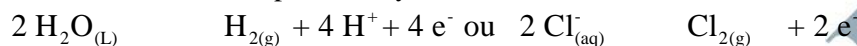
Soluté	Solvant	Electrodes
Na ⁺ C ⁻	H ₂ O , H ₃ O ⁺ et OH ⁻	Graphite

Les couples redox intervenant :

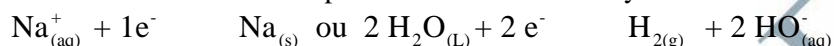


Toutes les réactions possibles au niveau des électrodes :

A l'anode se produit oxydation d'un réducteur :



A la cathode se produit réduction d'un oxydant :



Après plusieurs minutes de fonctionnement, on constate :

A l'anode, il s'est formé un dégagement gazeux de chlore Cl₂ (décoloration de l'indigo initialement bleu).

A la cathode, il s'est formé un dégagement gazeux de dihydrogène H₂ (décoloration en présence d'une flamme) et est apparu des ions hydroxyde HO⁻ l'indigo initialement bleu).

Les réactions qui se produisent au niveau des électrodes :

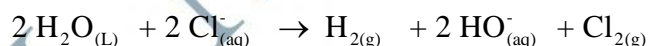
A l'anode se produit oxydation du chlore:



A la cathode se produit réduction de l'eau H₂O :



Equation bilan de l'électrolyse
d'une solution aqueuse de
NaCl



Exercice d'application : *Électrolyse de l'eau*

Dans un électrolyseur on introduit 200 mL d'eau et 50 mL d'acide sulfurique ; on coiffe chaque électrode d'un tube à essais rempli d'eau et l'on réalise le montage ci-dessous. On ajuste l'intensité du courant à $I = 0,4 \text{ A}$ et on laisse l'électrolyse se produire pendant une durée $t = 13 \text{ min}$.

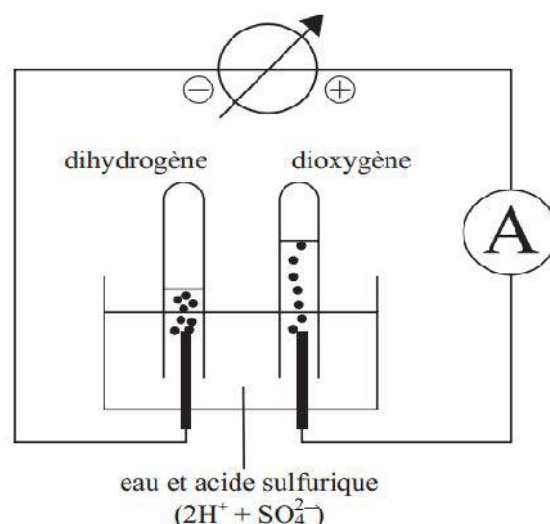
- Effectuer l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et écrire les équations de réaction qui peuvent se produire aux électrodes.
- Indiquer le déplacement des porteurs de charge, noter les produits recueillis aux électrodes.

En déduire l'équation de réaction associée à la transformation qui a lieu dans l'électrolyseur.

- Calculer les volumes de dioxygène et de dihydrogène obtenus dans les tubes à essais.

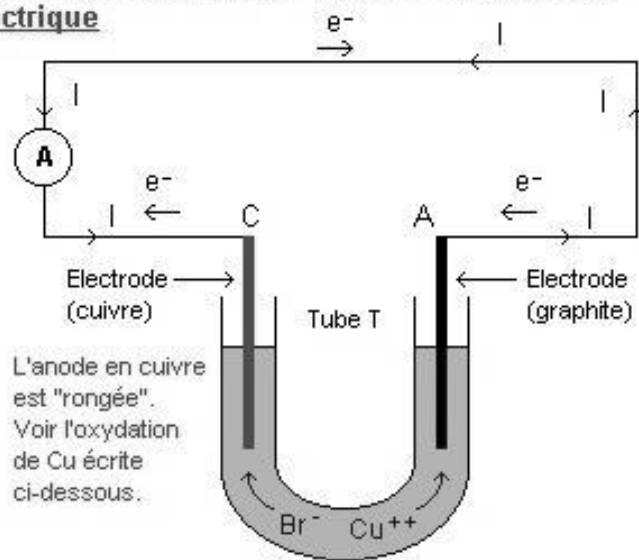
Données : volume molaire à 25°C : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

Couples *ox/red* : $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2(\text{aq})$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$; $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$.



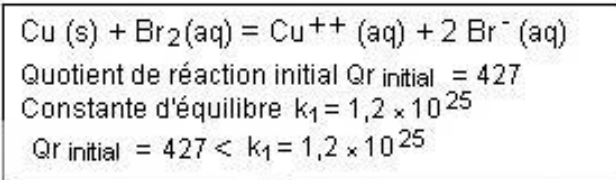
EVOLUTION SPONTANEE (PILE)

Evolution spontanée du système chimique qui perd de l'énergie chimique pour la donner à l'extérieur sous forme électrique

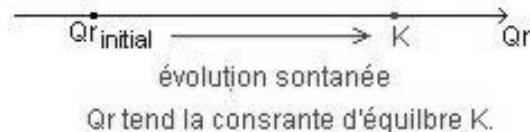


L'anode en cuivre est "rongée". Voir l'oxydation de Cu écrite ci-dessous.

Fonctionnement en générateur (pile)



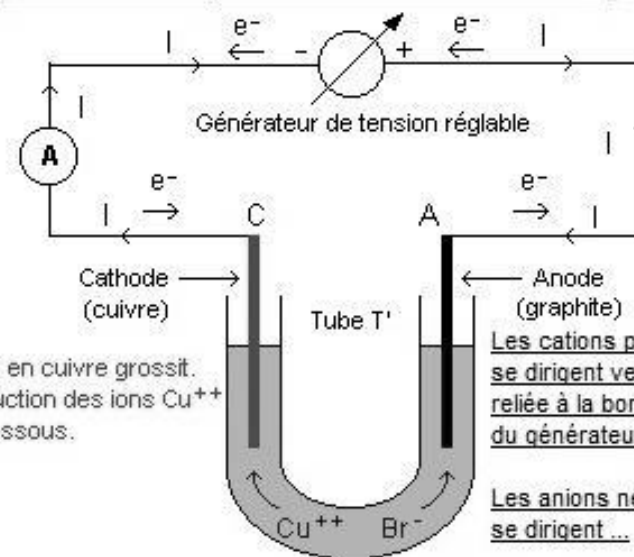
Evolution conforme au sens d'évolution spontanée
 $\text{Cu (s)} = \text{Cu}^{++}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \quad | \quad \text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-(\text{aq})$



$$Q_r \text{ initial} = \frac{[\text{Cu}^{++}]_{\text{ini}} \cdot [\text{Br}^-]_{\text{ini}}^2}{[\text{Br}_2]_{\text{ini}}}$$

EVOLUTION FORCEE (ELECTROLYSEUR)

Evolution forcée du système chimique qui reçoit de l'énergie électrique extérieure pour la transformer en énergie chimique

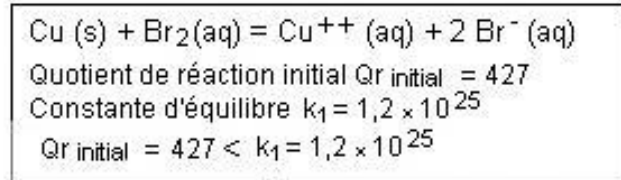


La cathode en cuivre grossit. Voir la réduction des ions Cu^{++} écrite ci-dessous.

Les cations positifs Cu^{++} se dirigent vers la cathode reliée à la borne négative du générateur.

Les anions négatifs Br^- se dirigent ...

Fonctionnement en récepteur (électrolyseur)



Evolution forcée en sens inverse du sens d'évolution spontanée
 $\text{Cu}^{++}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu (s)} \quad | \quad 2 \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

