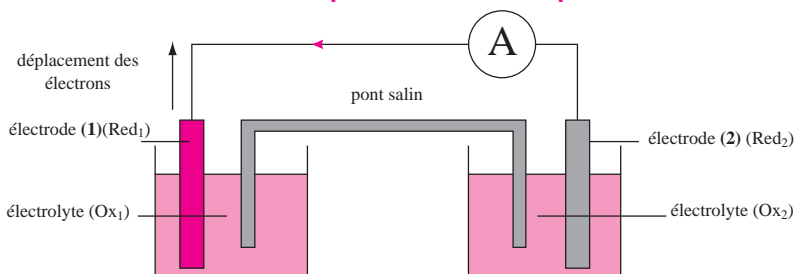
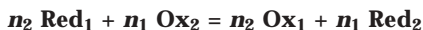


1 Transformation spontanée et transformation forcée

1. Transformation spontanée dans la pile

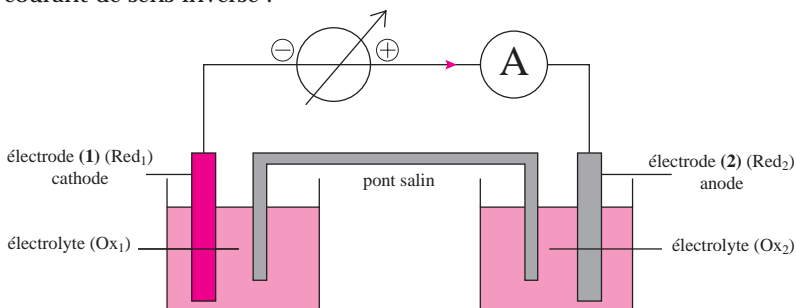


La pile évolue spontanément jusqu'à l'équilibre.

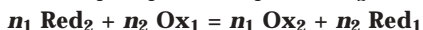
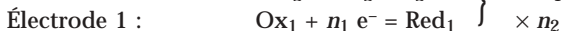


2. Transformation forcée : l'électrolyse

Les bornes de la pile ci-dessus sont reliées à un générateur qui impose un courant de sens inverse :



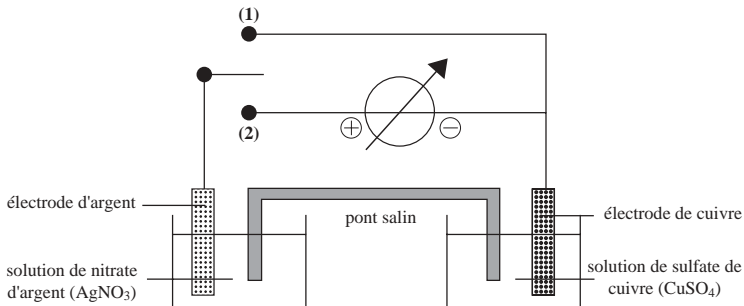
Une transformation forcée impose une évolution à un système en état d'équilibre ; elle a un sens inverse du sens de la transformation spontanée.



L'oxydation et la réduction ont changé d'électrode et la pile utilisée se recharge : c'est un **accumulateur**.

Exemple d'application

On réalise la pile $\ominus \text{Cu(s)}/(\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}) // (\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-) / \text{Ag(s)} \oplus$ que l'on place dans le circuit schématisé ci-dessous :

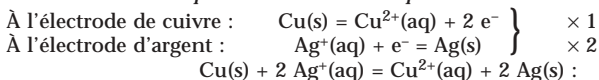


On laisse fonctionner la pile, en position (1), jusqu'à ce que la concentration des ions argent et cuivre soit $[\text{Ag}^+]_f = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Cu}^{2+}]_f = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et l'on bascule l'interrupteur en position (2).

1. Montrer que la pile est à l'équilibre à l'instant où l'on bascule l'interrupteur en position (2). La constante d'équilibre associée est $K = 2,15 \cdot 10^{15}$.
2. Indiquer le sens du courant (2) dans le circuit et le déplacement des ions. Nommer les électrodes. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation.

Corrigé commenté

1. **Conseil** : calculer le quotient de réaction associé à la transformation dans la pile à l'état final et comparer à la constante d'équilibre.



Le quotient de réaction associé à l'équation de réaction est $Q_{r,f} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_f}{[\text{Ag}^+]_f^2}$;

$$Q_{r,f} = \frac{1}{(2,2 \cdot 10^{-8})^2} = 2,15 \cdot 10^{15}, \quad Q_{r,f} = K : \text{La pile est à l'équilibre.}$$

2. **Indication** : le générateur placé dans le circuit impose le sens du courant.

Le courant électrique entre par l'anode en argent et sort par la cathode en cuivre. Les ions Ag^+ se déplacent de l'anode vers la cathode, et les ions Cu^{2+} , de la cathode vers l'anode.

À la cathode on observe une réduction : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$

À l'anode on observe une oxydation : $\text{Ag(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$

L'équation de réaction s'écrit : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)} = \text{Cu(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{s})$.

2 Électrolyse

1. Définition

L'électrolyse est une transformation chimique forcée produite par la circulation du courant électrique débité par un générateur.

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** : $\text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + n_2 \text{e}^-$

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

– il y a **réduction cathodique** : $\text{Ox}_1 + n_1 \text{e}^- = \text{Red}_1$

Exemple 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 $t = 13 \text{ min}$.

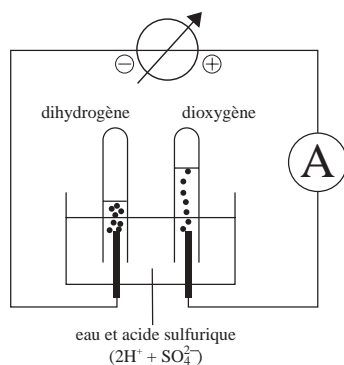
1. Effectuer l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution et écrire les équations de réaction qui peuvent se produire aux électrodes.

2. 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.

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

Données : volume molaire à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

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

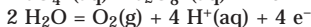


Corrigé commenté

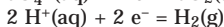
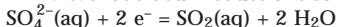
1. Indication : les oxydations et les réductions possibles correspondent aux couples oxydant/réducteur annoncés dans les données.

Les espèces présentes dans la solution correspondent à l'eau et à l'acide sulfurique : H_2O ; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$; $\text{H}^+(\text{aq})$.

- À l'anode deux oxydations sont possibles :



- À la cathode deux réductions sont possibles :

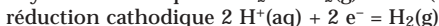
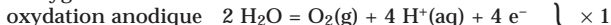


2. Conseil : considérer les porteurs de charges dans la solution aqueuse et dans le circuit électrique. Bien observer le schéma.

Dans le circuit électrique, les électrons se déplacent de la borne négative du générateur à la cathode et de l'anode à la borne positive du générateur.

Dans la solution aqueuse, les ions positifs, H^+ , se déplacent de l'anode à la cathode, dans le sens du courant électrique, et les ions négatifs, SO_4^{2-} , se déplacent de la cathode à l'anode, dans le sens des électrons.

On a mis en évidence un dégagement gazeux de dihydrogène à la cathode et de dioxygène à l'anode. Les réactions effectives sont donc :



Équation de réaction associée à la transformation : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$

3. Indication : établir le tableau d'évolution de la transformation à l'anode par exemple. Le volume de dihydrogène est le double du volume de dioxygène.

L'avancement choisi x est la quantité de matière de dioxygène apparu.

Quantités de matière (mol)	$2 \text{H}_2\text{O}$	$=$	$\text{O}_2(\text{g})$	$+$	$4 \text{H}^+(\text{aq})$	$+$	4e^-
État initial	en excès		0		en excès		0
État final	en excès		x_f		en excès		$4 x_f$

x_f est la quantité de matière, en moles, de dioxygène.

Calculons la quantité de matière d'électrons échangés au cours de la transformation $n_{\text{e}^-} = 4 x_f$:

$$n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{N_{\text{A}} \cdot e} \text{ avec } Q = I \cdot t ; x_f = \frac{1}{4} \frac{I t}{N_{\text{A}} \cdot e} ;$$

$$x_f = \frac{(0,4 \times 13 \times 60)}{(4 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19})} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} ;$$

$$V_{\text{O}_2} = x_f \cdot V_{\text{m}} ; V_{\text{O}_2} = 7,5 \cdot 10^{-4} \times 24 = 17,9 \cdot 10^{-3} \text{ L soit } 18 \text{ mL et } V_{\text{H}_2} = 36 \text{ mL}$$