

## Chap 12 - Transformations forcées : l'électrolyse

### I) Transformations spontanée et non spontanée :

#### 1) Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse :

Dans un tube à essais, on mélange de la poudre de cuivre (Cu) et une solution de dibrome (Br<sub>2</sub>) à la concentration de 0,01 mol.L<sup>-1</sup>(solution jaune).

On observe une coloration bleu (ions Cu<sup>2+</sup>) et la disparition de métal cuivre et de la coloration orange.

équation :  $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$  avec:  $K = 1,2 \cdot 10^{25}$

$$Q_{r,i} = [\text{Cu}^{2+}]_i [\text{Br}^{-}]_i^2 / [\text{Br}_2]_i = 0 / 1,0 \cdot 10^{-2} = 0 \Rightarrow Q_{r,i} < K$$

D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le sens direct de l'équation.

$K \gg 10^4$ , la réaction est presque totale dans le sens direct de l'équation.

#### 2) Transformation forcée :

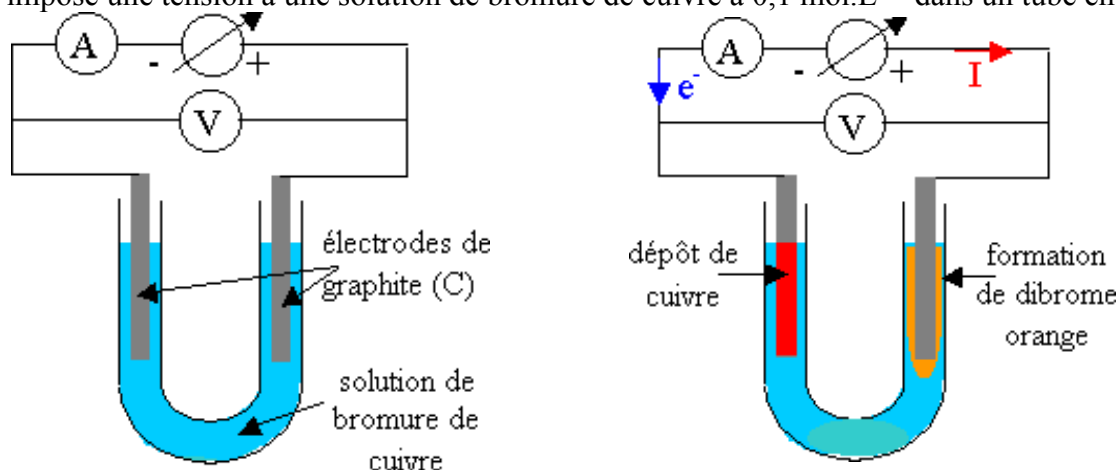
Dans un tube à essais, on mélange une solution de bromure de potassium à 1,0 mol.L<sup>-1</sup> et une solution de sulfate de cuivre à la concentration de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>(solution bleue)

$$Q_{r,i} = [\text{Br}_2]_i / [\text{Cu}^{2+}]_i [\text{Br}^{-}]_i^2 = 0, K' = 1/K = 8,3 \cdot 10^{-26} \approx Q_{r,i}.$$

Le système est presque à l'équilibre, il n'évolue presque pas.

Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'énergie grâce à un générateur.

On impose une tension à une solution de bromure de cuivre à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans un tube en U :



Le générateur utilisé est à tension variable.

Lorsque la tension appliquée est trop faible ( $< 1,2V$ ) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à  $1,2V$ , on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

Demi-équations et bilan :

A la cathode :  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- = Cu_{(s)}$  gain d'électrons, c'est une réduction

A l'anode :  $2Br^-_{(aq)} = Br_{2(aq)} + 2e^-$  perte d'électrons c'est une oxydation

Bilan  $Cu^{2+}_{(aq)} + 2Br^-_{(aq)} = Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$

Ce bilan est l'inverse de celui correspondant à l'évolution spontanée.

On voit ainsi que, lorsqu'un générateur fournit suffisamment d'énergie électrique à un système, il peut le forcer à évoluer dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

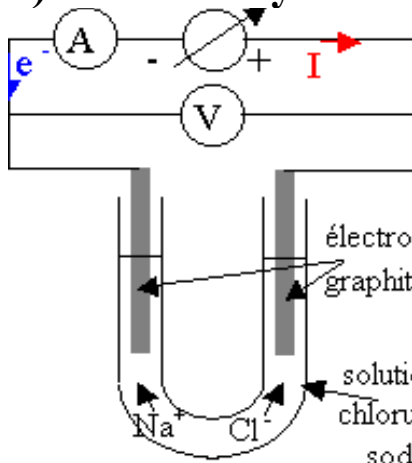
### 3) L'électrolyse :

L'électrolyse est une transformation forcée, due à la circulation du courant imposé par un générateur, le système évoluant en sens inverse de celui de la transformation spontanée.

- L'électrode où se produit l'oxydation est appelée anode (où entre le courant).
- L'électrode où se produit la réduction est appelée cathode ( le courant en sort ).
- L'oxydation est anodique et la réduction est cathodique.(pour un électrolyseur et une pile)
- Les pôles  $\oplus$  et  $-$  sont déterminés grâce au sens des électrons ( du courant).  
Attention, ils s'inversent pour un électrolyseur et une pile.(savoir le retrouver)

## II ) Exemples d'électrolyse :

### 1) Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium :



$c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

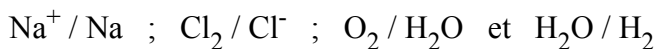
L'électrode reliée au pôle  $-$  fournit des électrons à la solution, elle est chargée négativement et attire les cations chargés positivement, ici les ions  $Na^+$ . Ils se déplacent dans le même sens que le courant. Il s'y produit la réduction, c'est donc la cathode.

L'électrode reliée au pôle  $\oplus$  capte des électrons de la solution, elle est chargée positivement et attire les anions chargés négativement, ici les ions  $Cl^-$ . Ils se déplacent dans le même sens que les électrons. Il s'y produit

l'oxydation, c'est l'anode.

Une électrolyse peut concerner beaucoup d'espèces en solution. Ici, les espèces présentes sont le graphite C, l'eau  $H_2O$ , les ions chlorure  $Cl^-$ , les ions sodium  $Na^+$ . Le graphite est inerte.

Les couples d'oxydoréduction susceptibles d'être mis en jeu sont :



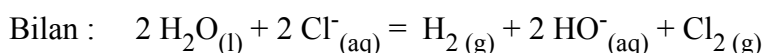
A la cathode, il y a 2 possibilités :  $Na^+_{(aq)} + e^- = Na_{(s)}$  ou  $2 H_2O_{(l)} + 2 e^- = H_{2(g)} + 2 HO^-_{(aq)}$

L'expérience montre un dégagement gazeux inflammable, c'est donc la 2<sup>ème</sup> réduction qui a lieu.

A l'anode, il y a 2 possibilités :  $2 Cl^-_{(aq)} = 2 e^- + Cl_{2(g)}$  ou  $2 H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$

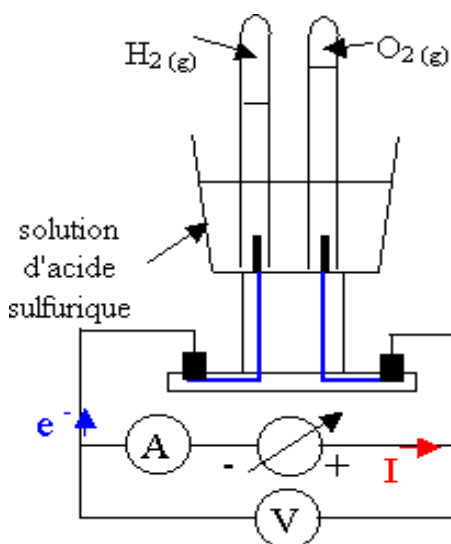
L'expérience montre un dégagement gazeux piquant, c'est donc la 1<sup>ère</sup> oxydation qui a lieu.

Si on verse de la phénolphthaléine à la cathode, il vire au rose indiquant la présence d'ions hydroxyde. Si on verse de l'indigo à l'anode, il se décolore indiquant la présence de dichlore.



C'est l'observation des produits formés qui permet de déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes.

## 2) Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique :



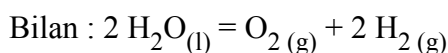
Les espèces présentes sont l'eau  $H_2O$ , les ions sulfate  $SO_4^{2-}$ , les ions  $H^+$ . Les couples susceptibles d'être mis en jeu sont :  $H^+ / H_2$  ;  $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$  ;  $O_2 / H_2O$  et  $H_2O / H_2$

A la cathode :  $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_{2(g)}$  réduction

L'expérience montre un dégagement gazeux inflammable.

A l'anode, il y a 2 possibilités :  $2 SO_4^{2-}_{(aq)} = 2 e^- + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$  ou  $2 H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$

L'expérience montre un dégagement gazeux, c'est donc la 2<sup>ème</sup> oxydation qui a lieu.



On retrouve les proportions de gaz dans les volumes de gaz recueilli dans les tubes.

### III ) Calcul de quantité de matière :

On utilise les mêmes formules que pour les piles :

$$Q = I \cdot t \quad ; \quad n(e^-) = Q / F \quad (1 F = N_A \cdot e)$$

On tient compte des demi-équations aux électrodes pour déterminer les quantités de matière produites et consommées.

Pour l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium : A l'anode :  $2 Cl^-_{(aq)} = 2 e^- + Cl_{2(g)}$

$$n(Cl_2)_{\text{formé}} = n(e^-) / 2 = Q / (2 F) = I \cdot t / (2 F)$$

Pour l'électrolyse de la solution d'acide sulfurique : A l'anode :  $2 H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$

$$n(O_2)_{\text{formé}} = n(e^-) / 4 = Q / (4 F) = I \cdot t / (4 F)$$

### IV ) Quelques applications de l'électrolyse :

#### [Un excellent site web sur l'électrolyse](#)

1) Préparation de métaux et des non-métaux :

Malgré son coût énergétique, l'électrolyse est utilisée dans l'industrie chimique pour préparer ou purifier des métaux. Le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes. Le cuivre est purifié par électrolyse.

2) Préparation de substances non métalliques :

Le dichlore et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).

3) Protection et reproduction d'objet :

On peut déposer une couche de métal sur un objet conducteur par électrolyse d'une solution électrolytique contenant les cations du métal, l'objet sert de cathode.

La galvanoplastie permet de reproduire un objet, la galvanostégie permet de le protéger.

### V ) Les accumulateurs :

1) Définition :

Un accumulateur peut fonctionner spontanément en générateur (pile) et aussi en sens inverse pour se recharger. Branché à un circuit, il fournit spontanément de l'électricité, il se décharge.

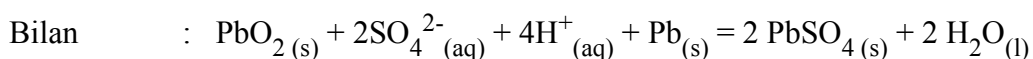
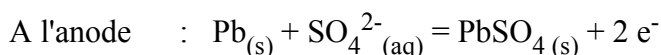
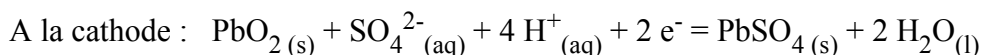
En le branchant aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent, le

système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée, il se charge.

2) L'accumulateur au plomb :

Il est constitué de 2 électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.

Fonctionnement en générateur : Equations aux électrodes et bilan électrochimique :



Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés.

La f.é.m est de l'ordre de 2V. Dans une batterie de voiture de 12 V, on en associe 6 en série.

## IV ) Réactions spontanées et réactions forcées dans le monde biologique :

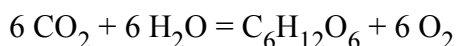
1) La respiration :

C'est un processus biologique complexe mettant en jeu des réactions spontanées d'oxydoréduction.

Par exemple :  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  C'est une réaction spontanée dans le sens direct.

2) La synthèse chlorophyllienne :

Synthèse de matière organique avec l'aide de la lumière par les végétaux dits "chlorophylliens".



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

Ici, l'énergie nécessaire n'est pas électrique mais elle provient de la lumière.

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>