

## Chapitre 11 : L'électrolyse, une transformation forcée

### Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Savoir que l'électrolyse est une transformation forcée.
- (2) Connaissant le sens du courant imposé par le générateur, identifier l'électrode à laquelle se produit la réaction d'oxydation (anode) et l'électrode à laquelle se produit la réaction de réduction (cathode).

### Objectifs :      *Professeur*

- Montrer qu'il est parfois possible de forcer la transformation d'un système à l'équilibre,
- Montrer qu'il est parfois possible d'inverser le sens d'évolution d'un système chimique et donc de forcer une transformation.
- Illustrer le principe de fonctionnement d'un accumulateur (charge et décharge).

### Présentation de la démarche :      *Professeur*

- La pile cuivre-argent ayant débité un courant jusqu'à son épuisement (voir TP $\chi$ n°10 : Exp III), montrer qu'en lui imposant un courant électrique, il est possible d'observer une transformation appelée transformation forcée.
- Faire circuler un courant électrique d'intensité donnée et mettre en évidence la formation d'un produit lors de cette transformation forcée.
- Introduire les notions relatives à l'électrolyse : définition d'une électrolyse, réactions aux électrodes, anode, cathode.
- Montrer qu'après arrêt du courant imposé, le système chimique évolue selon le sens spontané et que lorsque qu'on impose à nouveau le courant, il évolue dans le sens inverse du sens spontané.
- Illustrer ainsi la charge et la décharge d'un accumulateur à l'aide de ce dispositif

### Introduction :      *Professeur*

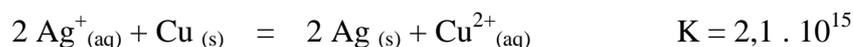
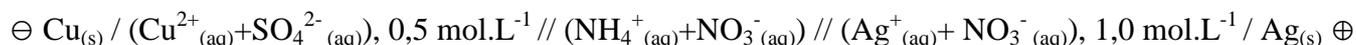
**On ne peut pas inverser toutes les transformations**, mais il est impératif, pour le faire, de **fournir une énergie du même type que celle qui est libérée** par le comportement spontané :

Un skieur qui descend spontanément une pente peut la remonter si on lui fournit l'énergie sous forme de travail mécanique. Lui apporter au bas de la pente un seau d'eau chaude, c'est lui apporter de l'énergie, mais il ne remontera pas la pente avec cela ! Tout au plus pourrait-il se réchauffer les mains !

### I La pile usée :

#### 1) Retour sur une pile déjà étudiée :

- Nous allons reprendre l'étude de la pile cuivre-argent dont on a observé le comportement dans le TP $\chi$ n°10 : Pile (A) :



- Lorsque cette pile ne débite plus, le système a atteint **l'état d'équilibre**. On a montré dans le TP $\chi$ n°10 que la concentration en ions cuivre(II) à l'équilibre vaut  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (tableau d'avancement pour  $x = 4.995$  : quantité de 9.995 mmol pour 10mL de solution) et que celle en ions argent(I) à l'équilibre,  $[\text{Ag}^{+}]_{\text{éq}}$ , est alors égale à  $2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ , ce que rappelle le calcul suivant :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^{+}]_{\text{éq}}^2} = K = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ ce qui donne : } [\text{Ag}^{+}]_{\text{éq}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

- **Pour obtenir l'équilibre** de la pile (A) ci-dessus **des centaines d'heures seraient nécessaires**, compte tenu de la faible valeur du courant débité. Ceci est dû à sa résistance interne de l'ordre du k $\Omega$ .

**On travaille donc sur la version « usée »** de la pile A qui a été obtenue expérimentalement.

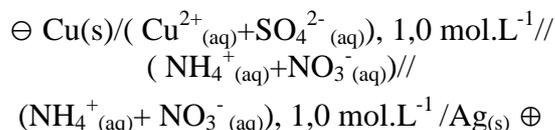
2) Fabrication de la pile usée :

Professeur

La pile « usée » peut être fabriquée avant la séance.

➤ Protocole :

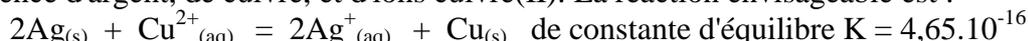
Soit la pile (C) schématisée ci-dessous :



- ✓ Mettre la pile (C) en court-circuit.
- ✓ On observe que l'intensité du courant devient rapidement négligeable ( $I < 0,01 \text{ mA}$ ).

➤ Principe :

✓ On est en présence d'argent, de cuivre, et d'ions cuivre(II). La réaction envisageable est :



$Q_{r,i} = 0$  car il n'y a pas d'ions argent(I) ; à l'équilibre, on devrait avoir  $Q_{r,\text{éq.}} = K = 4,65 \cdot 10^{-16}$ .

$Q_{r,i} < K$  ce qui donne alors un sens spontané d'évolution dans le sens direct.

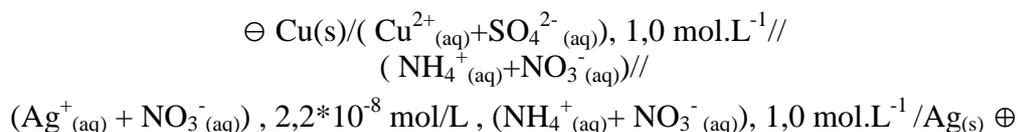
Quand l'état d'équilibre est atteint quand  $Q_{r,\text{éq.}} = K = 4,6 \cdot 10^{-16}$  soit  $[\text{Ag}^{+}]_{\text{éq.}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Ceci correspond aussi à l'état d'équilibre de la pile (A) pour lequel l'intensité du courant est nulle.

- ✓ Quand le système atteint l'équilibre, aucun électron n'est plus échangé entre les couples donc plus aucun courant ne circule. Dans ce sens, l'état d'équilibre du système est atteint très rapidement.

3) Etude de la pile usée :

La pile (B) dite « pile usée » est schématisée ci-dessous :



- a. Sachant que la constante d'équilibre K associée à la réaction d'équation,  $2 \text{Ag}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Cu(s)} = 2 \text{Ag(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ , vaut  $2,15 \cdot 10^{15}$ , montrer que le système chimique est à l'équilibre.

$[\text{Ag}^{+}]_i = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Cu}^{2+}]_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  donc  $Q_{r,i} = 2,1 \cdot 10^{15}$  et l'on a précisément  $Q_{r,i} = K$  soit

$\frac{Q_{r,i}}{K} = 1$ . Le système chimique est donc à l'état d'équilibre.

- b. Comment peut-on vérifier que la pile ne débite plus de courant ? Justifiez cette observation.

On branche entre les deux électrodes un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique et on vérifie que l'intensité est nulle.

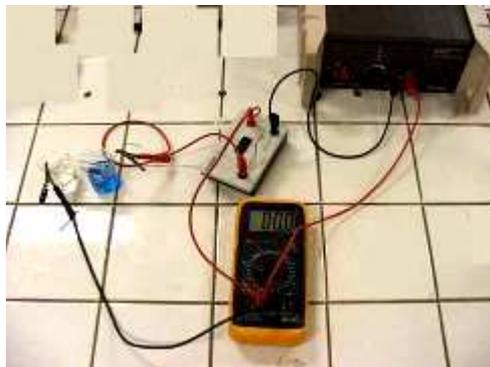
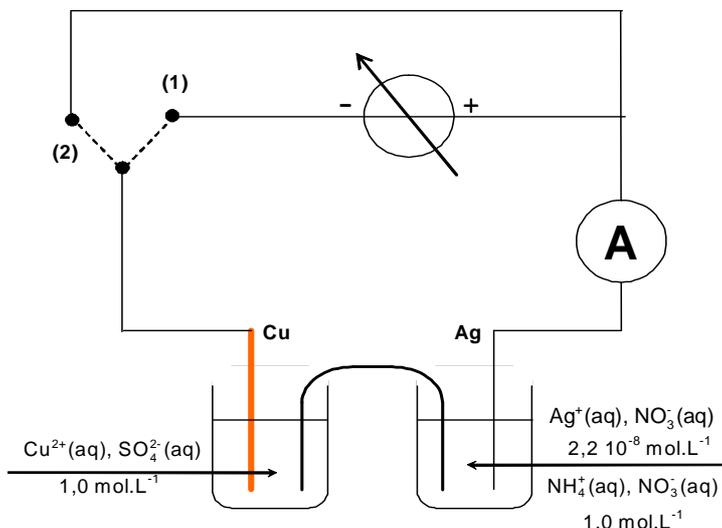
En effet, Si le système est à équilibre, les couples ne peuvent plus échanger d'électrons, donc il ne peut pas y avoir de courant.

- c. Prélevons 1,0 mL de la solution contenue dans le compartiment où plonge l'électrode d'argent et les placer dans un tube à essai pour tester la présence des ions argent(I) à l'aide de 2 mL de la solution de chlorure de sodium saturée. Observons et concluons.

Nous n'observons rien ce qui prouve que la quantité d'ions argent I est infime.

## II Peut-on forcer le sens d'évolution spontanée ? électrolyse de la pile usée :

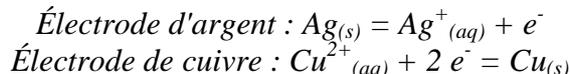
Réalisons le montage suivant :



- a. Mettons l'interrupteur en position (1). Observons le sens de circulation du courant et réglons sa valeur à quelques milliampères (5 mA par exemple). Prévoir les réactions possibles aux électrodes.

*A l'aide d'un générateur, on impose la circulation d'un courant de l'électrode de cuivre à l'électrode d'argent en reliant le pôle positif du générateur à l'électrode d'argent et le pôle négatif à l'électrode de cuivre. Le sens de ce courant est observé à l'aide d'un ampèremètre. Les électrons vont de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre dans le circuit extérieur de la pile.*

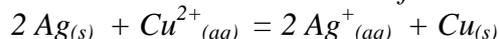
*Les équations des réactions prévisibles aux électrodes sont :*



- b. Electrolyse : cathode et anode :

- Faisons circuler ce courant pendant 15 minutes environ.
- Prélevons 1,0 mL de solution et testons les ions argent (I) de la même manière que précédemment.
- Montrer que le courant fourni par le générateur de tension continue a permis de forcer la transformation et que la quantité d'ions argent (I) augmente au cours du temps.
- Définissons les termes associés à cette transformation appelée électrolyse.

*Le test effectué avec la solution de chlorure de sodium confirme bien la formation d'ion argent(I) à l'électrode d'argent. L'équation de la réaction associée à la transformation forcée est donc la suivante :*



*Cette transformation est forcée car on force un système à évoluer alors qu'il se trouvait à l'état d'équilibre. On appelle **anode**, l'électrode où a lieu l'**oxydation** (électrode **d'argent**) et **cathode**, l'électrode où a lieu la **réduction** (électrode **de cuivre**). La transformation s'effectue dans le sens **inverse** de la transformation **spontanée** observée quand la pile débite.*

## III Peut-on inverser le sens d'évolution d'un système chimique ?

- a. Déconnecter la pile et mesurer la tension à vide à ses bornes. Conclure :

*La tension aux bornes de la pile est désormais non nulle et l'électrode d'argent en constitue à nouveau le pôle (+). La pile « usée » a été rechargée grâce à cette transformation forcée.*

- b. Reconnecter la pile au montage, mettre l'interrupteur en position (2) et observer le sens de circulation du courant électrique.

Montrer que ce sens de circulation correspond bien au sens d'évolution spontané du système.



Quand l'interrupteur est placé en position 2, le courant électrique observé circule de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre. Il est possible en explicitant l'état initial du système à l'issue de l'électrolyse de montrer que, lorsqu'il est laissé à lui-même, le système évolue selon le critère d'évolution spontanée dans le sens direct de la réaction :  $2 \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$

c. Remettre l'interrupteur en position (1) et observer le sens de circulation du courant. Conclure :  
En position 1, le courant électrique circule de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'argent, donc en sens inverse du sens observé lors de l'évolution spontanée.

d. Quel dispositif a-t-on ainsi constitué ?

Les réactions ayant lieu aux électrodes lors du fonctionnement de la pile rechargée sont inverses de celles ayant eu lieu lors de l'électrolyse.

L'accumulateur et les notions de charge et de décharge d'un accumulateur sont alors abordés.

### Conclusion et définitions :

- Lorsqu'un générateur de tension continue **fournit de l'énergie électrique** à un système chimique, il peut lui **imposer d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée**.
- Le courant imposé est inverse à celui qui serait observé lorsque le système évolue spontanément.
- Cette transformation forcée constitue une électrolyse.
- Dans une électrolyse :
  - ✓ L'électrode reliée au pôle – du générateur électrique est le siège d'une **réduction** ; il s'agit de la **cathode** :  $M_{1(aq)}^{n_1+} + n_1 e^- = M_{1(s)}$
  - ✓ L'électrode reliée au pôle + du générateur électrique est le siège d'une **oxydation** ; il s'agit de l'**anode** :  $M_{2(s)} = M_{2(aq)}^{n_2+} + n_2 e^-$
- Pour une transformation forcée, **le quotient de réaction du système chimique s'éloigne de la constante d'équilibre**.

### IV Autres transformations forcées :

Voir TP $\chi$ n°11

### V Applications de l'électrolyse :

#### 1) Les accumulateurs :

Certaines piles utilisées couramment sont **nommées improprement piles rechargeables**. Celles-ci sont en fait des accumulateurs.

L'accumulateur le plus usuel est celui que l'on rencontre dans nos véhicules : **l'accumulateur au plomb**.

**On ne peut pas recharger toutes les piles** car l'électrolyse de certaines d'entre elles conduirait à la production de **gaz** ce qui constitue un **danger**. De plus, les aspects cinétiques de certaines transformations ne peuvent permettre à la pile d'être rechargée.

Lire le texte p 235 du livre et répondre aux questions concernant les équations de réactions de charge et décharge de cet accumulateur :

➤ Equation des réactions aux électrodes lors de la décharge :

A la cathode :  $\text{PbO}_{2(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 e^- = \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

A l'anode :  $\text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} = \text{PbSO}_{4(s)} + 2 e^-$

D'où : réaction de décharge :  $\text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4 \text{H}^+_{(aq)} = 2 \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

➤ Equation de charge :  $2 \text{PbSO}_{4(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_{2(s)} + \text{Pb}_{(s)} + 2 \text{SO}_4^{2-}_{(aq)} + 4 \text{H}^+_{(aq)}$

2) Applications industrielles :

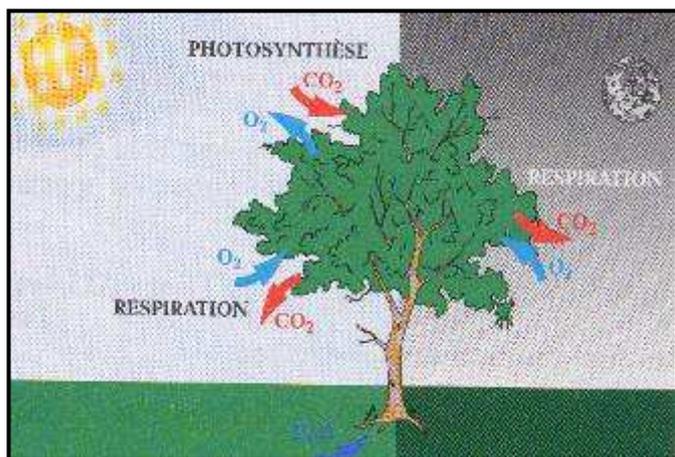
- L'électrolyse d'une **solution de chlorure de sodium** permet d'obtenir du **dichlore**, du **dihydrogène**, de la **soude** et de l'**eau de javel** (cela dépend des conditions d'électrolyse).
- A l'aide d'un procédé qui se nomme "**électrolyse à anode soluble**", on peut **purifier des métaux** comme le plomb, le fer, le zinc ou le **cuivre** :
  - ✓ Pour ce dernier, on effectue une électrolyse avec deux électrodes en cuivre, l'**anode est composé de cuivre impur**, la **cathode de cuivre pur**. Ces deux électrodes plongent dans une **solution de sulfate de cuivre**.
  - ✓ Pendant l'électrolyse, l'**anode va se solubiliser** : il y a **formation d'ions cuivre et les d'impuretés, non oxydables, se déposent**. L'anode s'est donc solubilisée mais aussi purifiée.
  - ✓ **A la cathode, les ions cuivre sont réduits et donne du cuivre métal.**

3) Deux autres applications intéressantes :

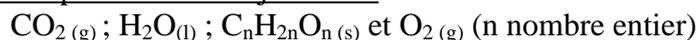
- La **galvanostégie** consiste à **déposer une couche de métal sur un objet** rendu conducteur :
  - ✓ La **cathode** sera constituée par l'**objet à recouvrir**.
  - ✓ L'anode peut être constituée du métal que l'on veut déposer.
  - ✓ Ces deux électrodes plongent dans un **bain contenant le cation à déposer**.
- La **galvanoplastie** suit le même procédé, dans le **but de reproduire des objets** :
  - ✓ La **cathode** est cette fois-ci le **moule de l'objet à reproduire** qui a été **rendu conducteur**.
  - ✓ L'**anode** est par exemple du **cuivre** et le **bain** une solution **d'ions cuivre II**.
  - ✓ On obtient alors une **reproduction de l'objet en cuivre**.

4) Une transformation forcée dans un autre domaine :

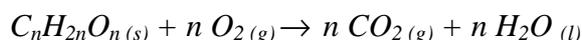
Voici un document qui montre les **processus de respiration et de photosynthèse** qui s'effectuent au sein des végétaux :



Rappeler quelles sont ces deux réactions en sachant que les espèces mises en jeu sont :



*Respiration :*



*Photosynthèse :*



De ces deux transformations, laquelle est spontanée ? Laquelle est forcée ? Par qui est-elle forcée ?

*La transformation forcée est la photosynthèse, c'est l'énergie lumineuse qui la permet.*

Exercices n°11 p 238, n°15 p 239 et n°19 p 239