

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

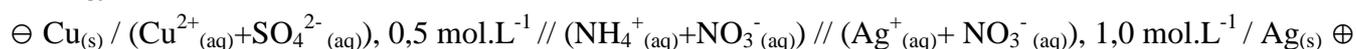
### Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (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).

### 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 TPγn°10 : Pile (A) :



- Lorsque cette pile ne débite plus, le système a atteint l'état d'équilibre. On a montré dans le TPγn°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 :

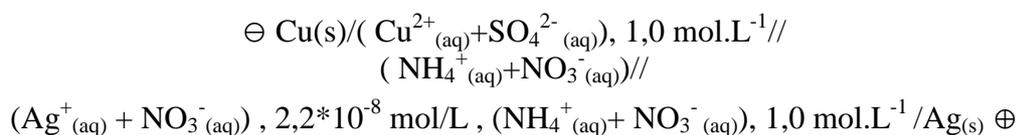
$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Ag}^{+}]_{\text{éq}}^2} = K = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ ce qui donne : } [\text{Ag}^{+}]_{\text{éq}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

- 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) Etude de la pile usée :

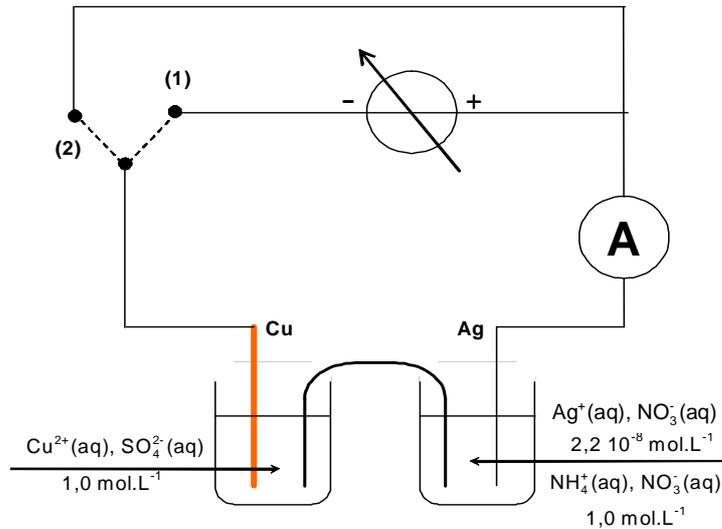
La pile (B) dite « pile usée » est schématisée ci-dessous :



- a. Sachant que la constante d'équilibre K associée à la réaction d'équation,  $2 \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)} = 2 \text{Ag}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ , vaut  $2,15 \cdot 10^{15}$ , montrer que le système chimique est à l'équilibre.
- b. Comment peut-on vérifier que la pile ne débite plus de courant ? Justifiez cette observation.
- 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.

**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.
- b. Electrolyse : cathode et anode :
- i Faisons circuler ce courant pendant 15 minutes environ.
  - ii Prélevons 1,0 mL de solution et testons les ions argent (I) de la même manière que précédemment.
  - iii 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.
  - iv Définissons les termes associés à cette transformation appelée électrolyse.

*On appelle ....., l'électrode où a lieu ..... (électrode .....) et ....., l'électrode où a lieu la ..... (électrode .....). La transformation s'effectue dans le sens ..... de la transformation ..... observée quand la pile débite.*

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

- a. Déconnectons la pile et mesurons la tension à vide à ses bornes. Concluons :



- 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.
- c. Remettre l'interrupteur en position (1) et observer le sens de circulation du courant. Conclure :
- d. Quel dispositif a-t-on ainsi constitué ?

### 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 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 de décharge de cet accumulateur*

## 2) Applications industrielles :

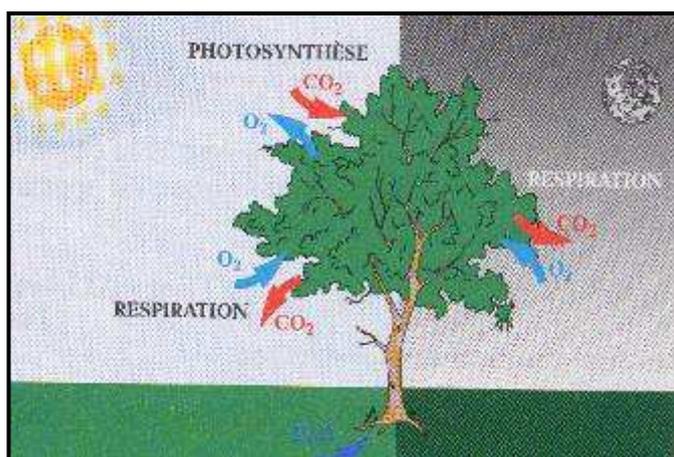
- L'électrolyse d'une **solution de chlorure de sodium** permet d'obtenir du **dichlore**, du **dihydrogène**, de la **soude** et de **l'eau de javel** (cela dépend des conditions d'électrolyse).
- A l'aide d'un procédé qui se nomme "**électrolyse à anode soluble**", on peut **purifier des métaux** comme 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 :

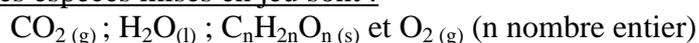
- La **galvanostégie** consiste à **déposer une couche de métal sur un objet** rendu conducteur :
  - ✓ La **cathode** sera constituée par **l'objet à recouvrir**.
  - ✓ L'anode peut être constituée du métal que l'on veut déposer.
  - ✓ Ces deux électrodes plongent dans un **bain contenant le cation 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 ?