



Évolution forcée Accumulateurs électrochimiques

chap. 6

Jallu Laurent

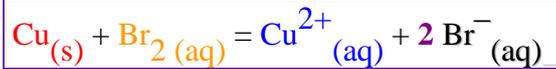
I.	Évolution de la transformation dibrome - cuivre	2
•	Transformation spontanée entre ces deux couples Redox	2
•	Transformation forcée entre ces deux couples Redox.....	3
•	L'électrolyse	4
II.	Exemple d'électrolyse	4
•	Électrolyse du chlorure de sodium	4
III.	Applications de l'électrolyse.....	5
•	Préparation de métaux et des non-métaux.....	5
•	Préparation de substances non métalliques	5
•	Protection et reproduction d'objets	6
IV.	Les accumulateurs	6
•	L'accumulateur au plomb	6
V.	Réactions dans le monde biologique.....	6
•	La respiration.....	6
•	La synthèse chlorophyllienne.....	6



L'évolution forcée : *Accumulateurs électrochimiques*

I. Évolution de la transformation dibrome - cuivre

- Transformation spontanée entre ces deux couples Redox

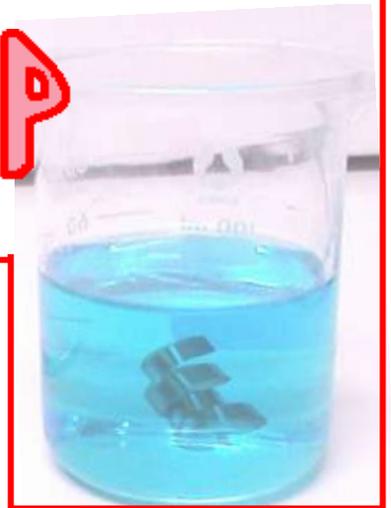


Avec $K = Q_{r,eq} = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}]_{eq} \times [\text{Br}^{-}_{(aq)}]_{eq}^2}{[\text{Br}_{2(aq)}]_{eq}} = 1,2 \times 10^{25}$



Dans un bécher, on mélange des copeaux de cuivre ($\text{Cu}_{(s)}$) et une solution d'eau de dibrome ($\text{Br}_{2(aq)}$) de concentration de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (solution jaune).

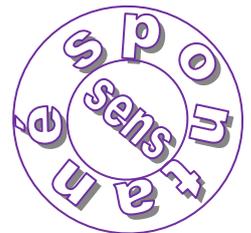
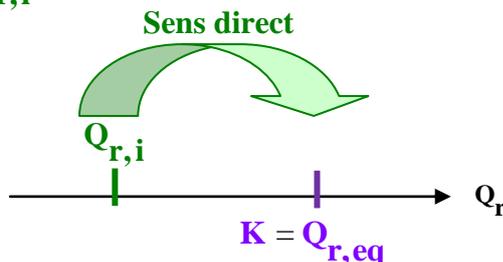
On observe une coloration bleue ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$) et la disparition de métal cuivre et de la coloration jaune.



Quotient réactionnel initial :

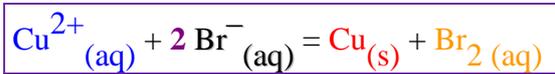
$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}_{(aq)}]_i \times [\text{Br}^{-}_{(aq)}]_i^2}{[\text{Br}_{2(aq)}]_i} = 0$$

D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de la transformation : $Q_{r,i} < K$



• Transformation forcée entre ces deux couples Redox

Dans un bécher, on mélange une solution de bromure de potassium ($K^+(aq)$; $Br^-(aq)$) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (*solution incolore*) et une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+}(aq)$; $SO_4^{2-}(aq)$) à la concentration de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (*solution bleue*).



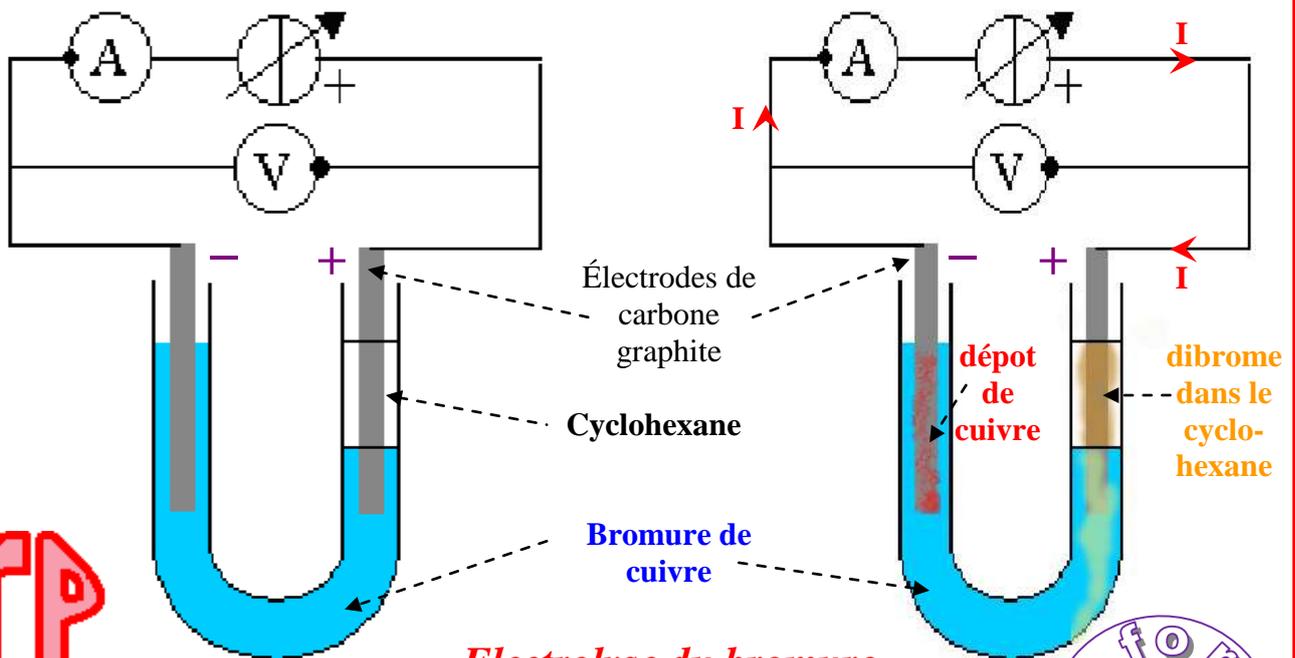
Avec $K' = \frac{1}{K} = \frac{[Br_2(aq)]_{eq}}{[Cu^{2+}(aq)]_{eq} \times [Br^-(aq)]_{eq}^2} = 0,83 \times 10^{-25}$

Or $Q_{r,i} = \frac{[Br_2(aq)]_i}{[Cu^{2+}(aq)]_i \times [Br^-(aq)]_i^2} = 0 \approx K'$

Le système, presque à l'état d'équilibre, n'évolue quasiment pas.

Il est possible cependant de forcer la réaction en apportant l'énergie électrique d'un générateur continu.

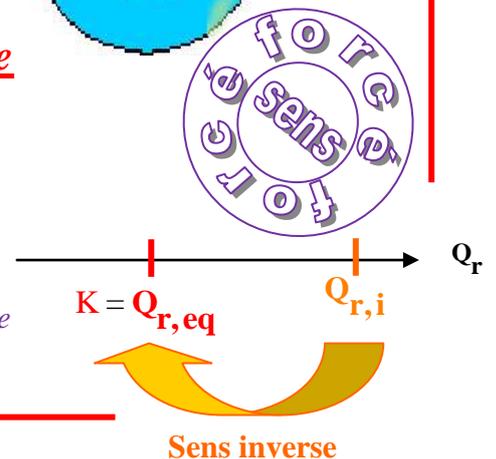
Dans un tube en U, on soumet une solution de *bromure de cuivre* ($Cu^{2+}(aq)$; $Br^-(aq)$) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, à un générateur d'intensité **I** constante :



Electrolyse du bromure de cuivre

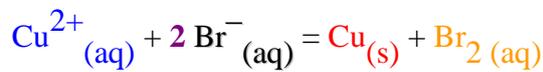
Le générateur est à tension réglable :

- Lorsque la tension est trop faible on n'observe rien.
- Pour une tension supérieure à 1,2 V, on observe :
 - un **dépôt de cuivre** sur l'électrode négative,
 - l'apparition de **dibrome** en solution sur l'électrode positive.



Équations aux électrodes :

À la cathode : $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}$ la réduction du cuivre,
 À l'anode : $2 \text{Br}^- = \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$ l'oxydation du brome.



Ce bilan est l'inverse de l'évolution spontanée.

Un générateur fournit l'énergie électrique nécessaire à l'évolution d'un système dans le sens contraire de l'évolution spontanée.

• L'électrolyse

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

- L'électrode où se produit l'oxydation est l'anode,
- L'électrode où se produit la réduction est la cathode.

Pour un électrolyseur comme pour un générateur électrochimique, l'oxydation est anodique et la réduction cathodique.

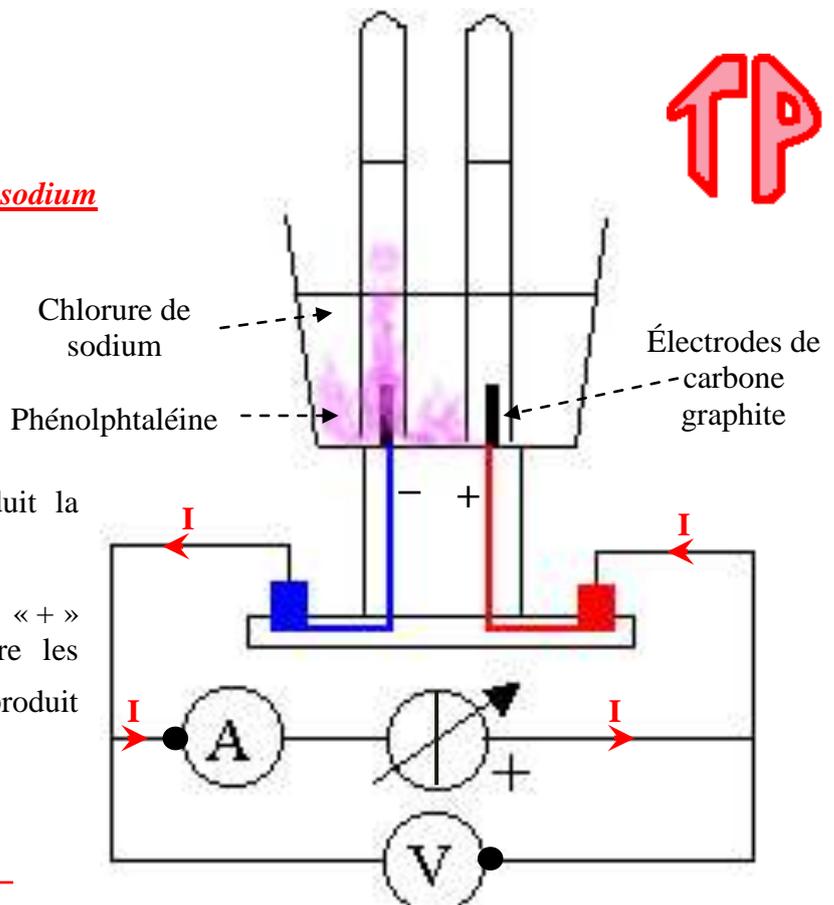
- Les pôles « + et - » sont déterminés par le sens de circulation des électrons ou du courant.

II. Exemple d'électrolyse

• Électrolyse du chlorure de sodium

L'électrode de carbone graphite reliée au pôle « - » fournit des électrons à la solution de chlorure de sodium du tube de gauche. Elle attire les cations positifs Na^+ . Il s'y produit la réduction, c'est la cathode.

L'électrode reliée au pôle « + » est chargée positivement et attire les anions négatifs Cl^- . Il s'y produit l'oxydation, c'est l'anode.





Les couples Rédox mis en jeu sont : Na^+ / Na , $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$, $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$.

À la **cathode**, il y a 2 réductions possibles :

- $\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$
- $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$

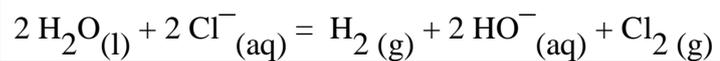
L'expérience montre un dégagement gazeux explosif de dihydrogène. Par ailleurs la phénolphtaléine à la cathode vire au rose indiquant la présence d'ions hydroxyde.

À l'**anode**, il y a 2 oxydations possibles :

- $2 \text{Cl}^- = 2 \text{e}^- + \text{Cl}_2$
- $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$

L'expérience montre un dégagement gazeux piquant. L'indigo à l'anode se décolore indiquant la présence de dichlore.

On a donc



Avec les quantités de matière $n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cl}_2}$ des gaz produits :

$$Q = I \times t \quad ; \quad n_{\text{e}^-} = \frac{Q}{\mathcal{F}} \quad \text{où} \quad 1 \mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e.$$

À l'anode où $2 \text{Cl}^- = 2 \text{e}^- + \text{Cl}_2$ on a, $n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2} = \frac{Q}{2 \times \mathcal{F}} = \frac{I \times t}{2 \times \mathcal{F}}$.

III. Applications de l'électrolyse

- 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.

- Préparation de substances non métalliques

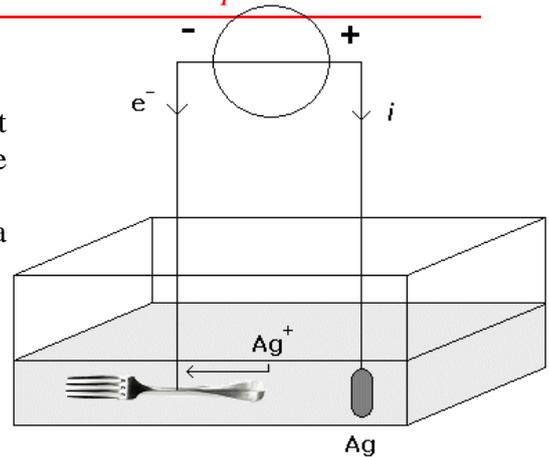
Le dichlore et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).





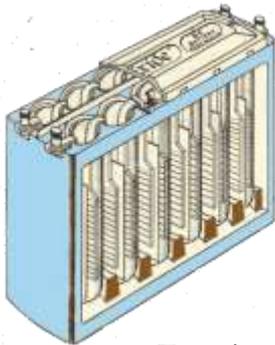
- Protection et reproduction d'objets

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.



IV. Les accumulateurs

Un accumulateur peut fonctionner spontanément en générateur (pile) et aussi en sens inverse pour se recharger.

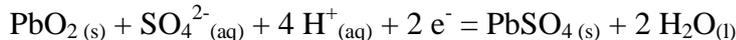


- L'accumulateur au plomb

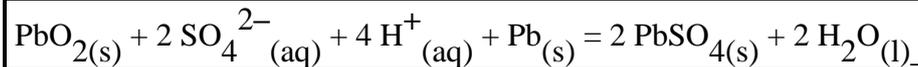
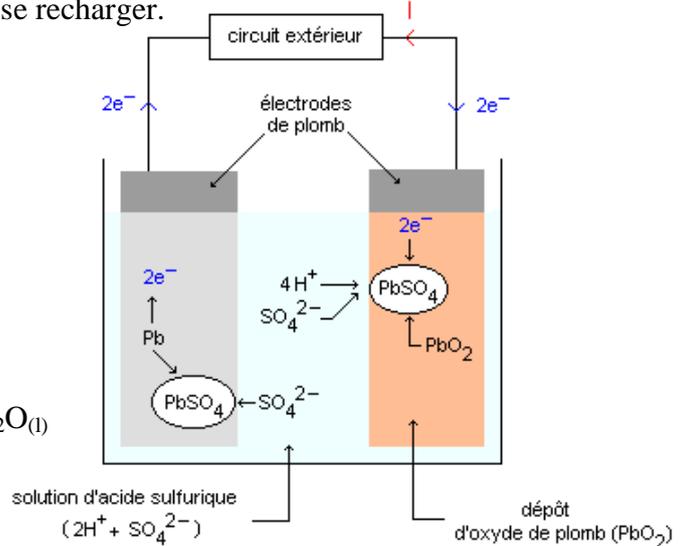
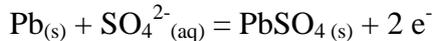
Il est constitué de 2 électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.

Fonctionnement en générateur :

- À la cathode :



- À l'anode :



Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés. La f.e.m est de l'ordre de 2V. Dans une batterie de voiture de 12 V, on en associe 6 en série.

V. Réactions dans le monde biologique

- La respiration

C'est un processus biologique complexe mettant en jeu des réactions spontanées d'oxydoréduction. Par exemple : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ est une réaction spontanée dans le sens direct.

- La synthèse chlorophyllienne

Synthèse de matière organique avec l'aide de la lumière par les végétaux dits "chlorophylliens" : $6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$

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.