

Exemples de Transformations forcées

Chapitre 8

3^{ème} partie : Le sens d'évolution d'un système chimique

Niveau : 2BACSPF



1 Qu'est-ce qu'une transformation forcée ?

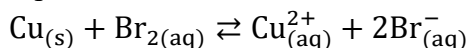
1.1 Transformation spontanée

Une transformation spontanée est une transformation qui se produit **sans aucune intervention extérieure**.

Activité 1 :

On prépare une solution (S), en mélangeant 10 mL de solution de dibrome $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ à 10 mmol.L^{-1} , 20 mL de solution de bromure de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^{+} + \text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL de solution de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit une électrode de graphite dans l'une des branches d'un tube en U, noté A, et des tournures de cuivre compactés dans l'autre. On relie les électrodes à un ampèremètre. On introduit la solution préparée dans le tube en U et on observe que l'ampèremètre indique le passage d'un courant spontané.

L'équation de la réaction qui se produit peut s'écrire :



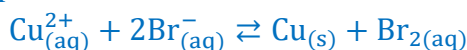
À 25°C , la constante d'équilibre qui lui associée vaut : $K = 1,2 \cdot 10^{25}$.

1. Quelle est le sens de l'évolution spontanée de ce système ?

On a : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^{-}]_i^2}{[\text{Br}_2]_i} = \frac{0,4 \times 0,4^2}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 32$ C'est à dire que $Q_{r,i} < K$ donc le système va évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation écrite ci-dessus, c'est à dire dans le sens de la formation d'ions cuivre (II) et d'ions bromure.

2. Que se passe-t-il si le système à l'état initial n'est constitué que de la solution de bromure de cuivre (II) ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$) ?

L'équation de la réaction qui peut se produire est :



La constante d'équilibre dans ce cas sera : $K' = \frac{1}{K} = 8,3 \cdot 10^{-26}$

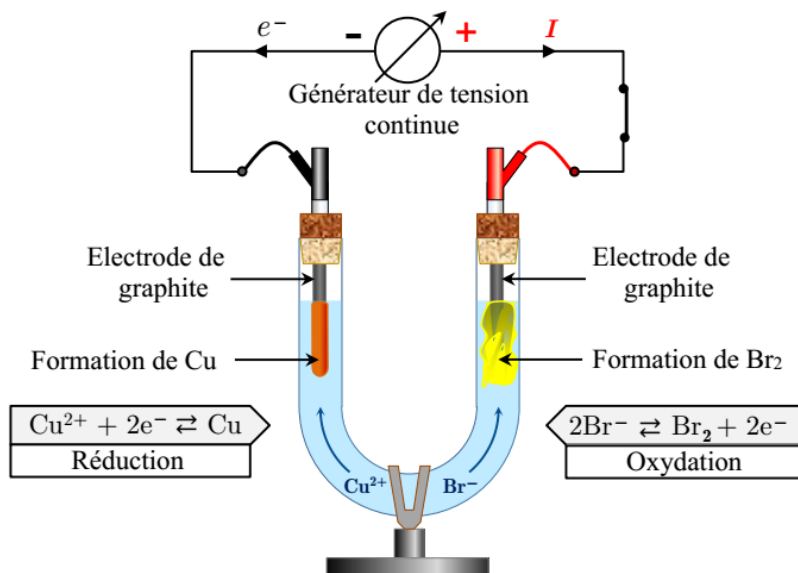
La constante d'équilibre est très petite et presque nulle, d'autre part : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^{-}]_i^2} = 0$ donc le système est en équilibre, donc il ne peut pas évoluer dans le sens de la réaction ci-dessus.

Comment obliger cette réaction à évoluer dans le sens direct ?

1.2 Transformation forcée

On remplit un tube de forme U par une solution aqueuse de bromure de cuivre II ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{Br}_{(\text{aq})}^{-}$), et on le relie à un générateur comme représenté sur la figure.

Après une durée, on observe un dépôt de métal de cuivre sur l'électrode reliée au pôle négatif du générateur et l'apparition de dibrome $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ auprès de l'électrode reliée au pôle positif du générateur.

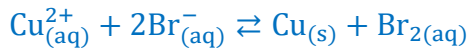


1. Ecrire l'équation de la demi-réaction qui se produit près de chaque électrode.

Au voisinage de la cathode : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$: réduction

Au voisinage de l'anode : $2\text{Br}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$: oxydation

2. En déduire l'équation bilan qui se produit lorsque le courant traverse la solution et les électrodes. Conclure.

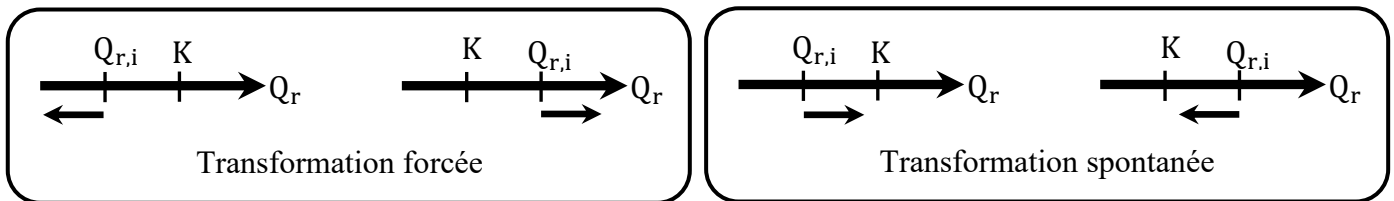


Donc le générateur de tension continue a forcé le système chimique à évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée. **Cette transformation forcée est appelée électrolyse.**

Conclusion :

✍ Pour réaliser une transformation forcée, il faut fournir de l'énergie au système chimique par un appareil extérieur qui impose une évolution dans le sens opposé au sens spontané.

✍ Lors d'une transformation forcée, Le quotient de réaction s'éloigne de la constante d'équilibre.



2 Electrolyse

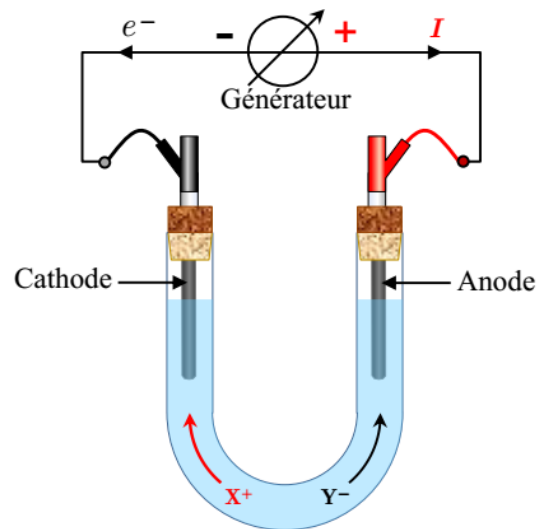
2.1 Définition

L'électrolyse est une transformation d'oxydoréduction forcée par un générateur de tension continue au cours de laquelle le système évolue dans le sens opposé au sens d'évolution spontanée.

Remarque :

✍ Les cations sont attirés par la **cathode**: électrode **reliée au pôle négatif** du générateur.

✍ Les anions sont attirés par l'**anode**: électrode **reliée au pôle positif** du générateur.



2.2 Réactions produites au niveau de chaque électrode

Au cours de l'électrolyse :

✍ L'électrode reliée au pôle positif du générateur (Anode) lieu d'une **oxydation**.

✍ L'électrode reliée au pôle négatif du générateur (Cathode) lieu d'une **réduction**.

Remarque :

✍ En général dans l'électrolyse, à partir du sens du courant électrique on identifie l'anode et la cathode;

✍ Ensuite à partir des espèces chimiques qui existent dans la cuve à électrolyse, on écrit toutes les oxydations susceptibles de se produire au voisinage de l'anode et toutes les réductions susceptibles de se produire au voisinage de la cathode (Tout en tenant compte de l'eau qui est toujours solvant et des électrodes qui peuvent parfois participer à ses réactions);

✍ Enfin l'analyse des produits formés permet de connaître les demi-réactions qui se produisent effectivement à chaque électrode.

2.3 Quantité d'électricité mis en jeu lors d'une électrolyse

☞ Lors de l'électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité I pendant la durée Δt , le système est traversé par la quantité d'électricité Q :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

☞ La quantité d'électricité dépend également de la quantité de matière des électrons échangés: $Q = n(e^-) \cdot F$

F est la constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

3 Applications

3.1 Électrolyse de la solution de chlorure de sodium

L'électrolyse de la solution de chlorure de sodium permet d'obtenir 95 % de la production mondiale du gaz de dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$ et 3 % du gaz de dihydrogène $\text{H}_{2(g)}$.

On réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$). On observe un dégagement de gaz dichlore Cl_2 au niveau d'une électrode et un dégagement de gaz dihydrogène H_2 au niveau de l'autre électrode.

- Lors de l'électrolyse, il y a formation des ions hydroxyde HO^- rendant le milieu basique.
- Les espèces chimiques existant en solution : électrodes de graphite, H_2O , Cl^- , Na^+ .
Ces espèces appartiennent aux couples : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; Cl_2/Cl^- ; Na^+/Na .
- Les électrodes de graphite ne réagissent pas.

Données :

- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Volume molaire : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Entre les électrodes (A) et (B), laquelle est l'anode ou la cathode ? Justifier.

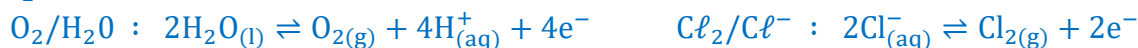
L'électrode A est l'anode car elle est reliée au pôle positif du générateur. Et l'électrode B est la cathode car elle est reliée au pôle négatif du générateur.

2. Déterminer le sens de mouvement des ions Na^+ , Cl^- et HO^- à l'intérieur du tube.

Les anions Cl^- et HO^- se déplacent vers l'électrode A (anode) et les cations Na^+ se déplacent vers l'électrode B (cathode).

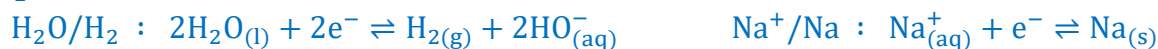
3. Écrire les réactions possibles au niveau de l'anode.

Les réactions possibles au niveau de l'anode sont les réactions d'oxydation. Le milieu réactionnel contient les réducteurs H_2O et Cl^- , donc :



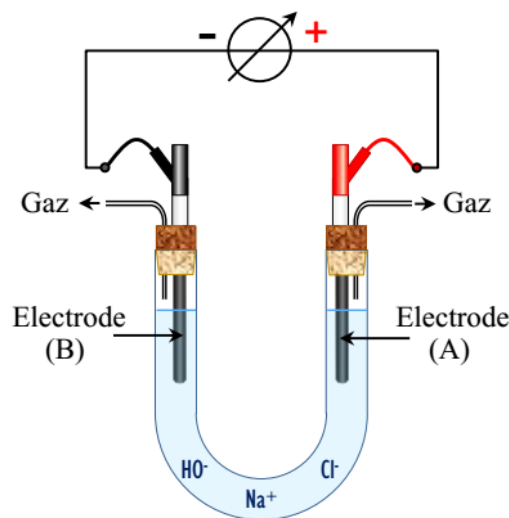
4. Écrire les réactions possibles au niveau de la cathode.

Les réactions possibles au niveau de la cathode sont les réactions de réduction. Le milieu réactionnel contient les oxydants H_2O et Na^+ , donc :



5. D'après l'expérience, déduire l'équation bilan de la réaction.

On observe un dégagement des gaz Cl_2 et H_2 et le milieu devient basique, donc les réactions qui se produisent effectivement sont :



L'équation bilan est donc :



6. Le générateur délivre un courant électrique d'intensité $I = 3 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 30 \text{ min}$.

6.1. Calculer la quantité d'électricité Q transférée pendant Δt .

Quantité d'électricité : $Q = I \cdot \Delta t$ A.N : $Q = 5400 \text{ C}$

6.2. Calculer $V(\text{Cl}_2)$ le volume de gaz dichlore formé pendant Δt .

Tableau d'avancement à l'anode :

Demi-équation		$2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$		
Etat	Avancement	Quantités de matière en (mol)		
Initial	0	$n_i(\text{Cl}^-)$	0	0
Intermédiaire	x	$n_i(\text{Cl}^-) - 2x$	x	2x

D'après le T.A : $n(\text{Cl}_2) = x$ et puisque $n(\text{Cl}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_m}$ alors $V(\text{Cl}_2) = x \cdot V_m$

D'autre part : $Q = I \cdot \Delta t = n(\text{e}^-) \cdot F$ et d'après le T.A : $n(\text{e}^-) = 2x$ donc : $I \cdot \Delta t = 2 \cdot F \cdot x$ c-à-d : $x = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$

D'où : $V(\text{Cl}_2) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot V_m}{2F}$ A.N: $V(\text{Cl}_2) = 0,67 \text{ L}$

Les piles

- ☞ La réaction qui se produit est spontanée.
- ☞ L'énergie chimique se transforme en énergie électrique.
- ☞ La pile n'a pas besoin d'une source extérieure de courant.
- ☞ Le pôle positif est la cathode.
- ☞ Le pôle négatif est l'anode.

L'électrolyse

- ☞ La réaction qui se produit est forcée.
- ☞ L'énergie électrique se transforme en énergie chimique.
- ☞ L'électrolyse nécessite une source extérieure de courant.
- ☞ La cathode est reliée au pôle négatif du générateur.
- ☞ L'anode est reliée au pôle positif du générateur.

Points communs

- ☞ L'oxydation se produit au niveau de l'anode.
- ☞ La réduction se produit au niveau de la cathode.