

Un système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre. Est-il possible d'inverser le processus ?

I. des TRANSFORMATIONS SPONTANÉES aux TRANSFORMATIONS FORCÉES

1) évolution spontanée d'un système

Soit $K = 0,5 \cdot 10^{25}$ la constante d'équilibre associée à la réaction : $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Br}_{(aq)}^{-}$

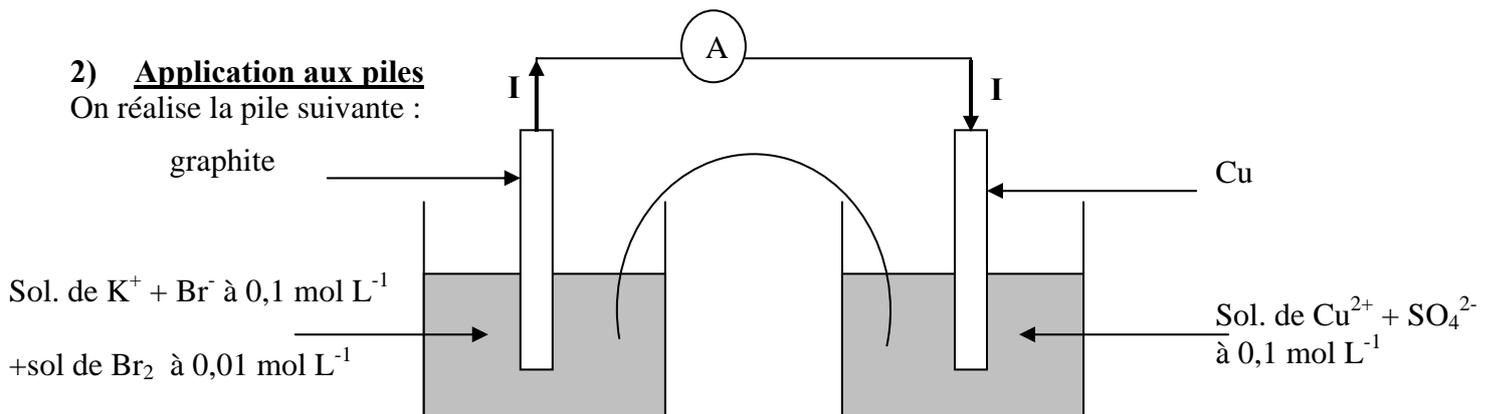
On plonge une lame de cuivre Cu dans une solution de dibrome Br_2 à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Calculer le quotient de réaction initial Q_{r_i} :

Prévoir le sens d'évolution spontanée de ce système :

2) Application aux piles

On réalise la pile suivante :



Lorsqu'on relie les deux électrodes par un ampèremètre, on observe le passage d'un courant dans le sens indiqué sur le schéma.

En déduire les réactions aux électrodes :

Montrer que le sens de la transformation électrochimique observée est celui de la transformation spontanée :

3) Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre II

Une solution de bromure de cuivre II $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Br}_{(aq)}^{-}$ à 5 mol.L^{-1} est introduite dans un tube en U. Dans chaque branche du tube, plonge une électrode inattaquable en graphite.

a) Expérience : réalisée sur la palliase du professeur

On réalise un circuit électrique série à l'aide d'un générateur de tension, d'un ampèremètre et du montage précédent. La tension aux bornes du générateur est légèrement supérieure à 6V. Noter l'indication de l'ampèremètre et observer les phénomènes ayant lieu aux électrodes.

(voir schéma en annexe)

b) Exploitation

- Indiquer en rouge le sens du courant électrique en utilisant l'indication de l'ampèremètre.
- Préciser aussi en vert le sens de circulation des électrons dans les fils et les électrodes.
- Précisez alors l'anode et la cathode sur le schéma en annexe.

- Quels est le phénomène observé à **L'ANODE** lorsque le générateur fonctionne ?
- Quels est le phénomène observé à **CATHODE** lorsque le générateur fonctionne ?

- Ecrire sur votre rapport **toutes** les espèces présentes à l'état initial dans la **solution**.
- Ecrire sur votre rapport les couples qui interviennent (voir données)

- Souligner sur les couples les espèces présentes dans la **solution**.
- Parmi ces espèces, quelle est celle qui subit une **Oxydation** à l'**Anode** ? (Aidez vous des observations)
- Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation correspondante.
- Même question pour la **Réduction** à la **Cathode**.

Ecrire l'équation de la réaction globale, sa constante d'équilibre est $K = 2.10^{-25}$.

Calculer la valeur du quotient de cette réaction à l'état initial Q_{ri} ?

Dans quel sens le système évolue-t-il spontanément ?

Y a-t-il évolution spontanée du système ?

- comparer le sens de la transformation électrochimique observée à celui de la transformation spontanée ?
- comment expliquer que cette transformation non spontanée puisse se produire?

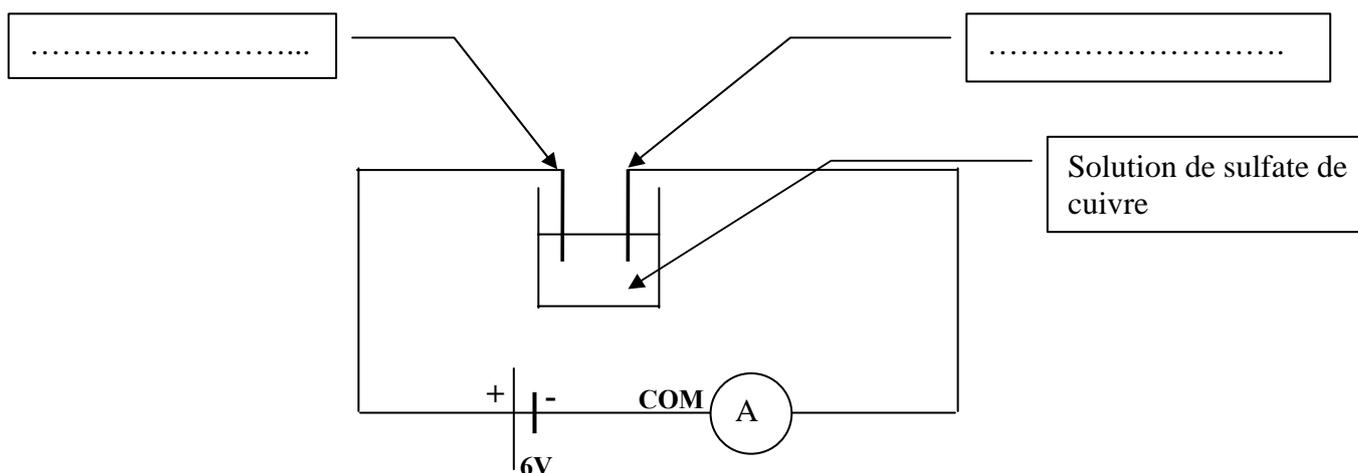
DONNEES :

- Les couples oxydant-réducteur qui peuvent intervenir sont : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$; $\text{Br}_{2(aq)}/\text{Br}^{-}_{(aq)}$; $\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)}$.
- Le dibrome en solution aqueuse est brun
- On rappelle que dans un couple oxydant-réducteur par exemple $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$, l'oxydant est placé à gauche et le réducteur à droite
- Un oxydant subit une réduction et un réducteur subit une oxydation

II. ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE II

1) Manipulation

- Dans un bécher, on a fixé deux électrodes inattaquables de carbone immergées dans une solution de sulfate de cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ à 1 mol.L^{-1} (voir schéma ci-dessous)
- On réalise un circuit électrique avec un générateur de tension, un ampèremètre et l'électrolyseur.
- A l'une des électrodes on observe un dégagement gazeux et à l'autre un dépôt de Cuivre



2) Exploitation :

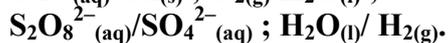
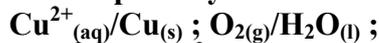
- Sur le schéma ci-dessus, mettre le sens de circulation des électrons
- En déduire le nom des électrodes (complétez le schéma)

- c) - Ecrire sur votre rapport **toutes** les espèces présentes à l'état initial dans la **solution**.
- Ecrire sur votre rapport les couples qui interviennent (voir données)
 - Souligner sur les couples les espèces présentes dans la **solution**.
 - Parmi ces espèces, quelle est celle qui subit une **Oxydation** à l'**Anode** ?
 - Ecrire la $\frac{1}{2}$ équation correspondante.
 - Même question pour la **Réduction** à la **Cathode**.

d) Ecrire l'équation de la réaction globale.

DONNEES :

Les couples oxydant-réducteur qui peuvent intervenir sont :

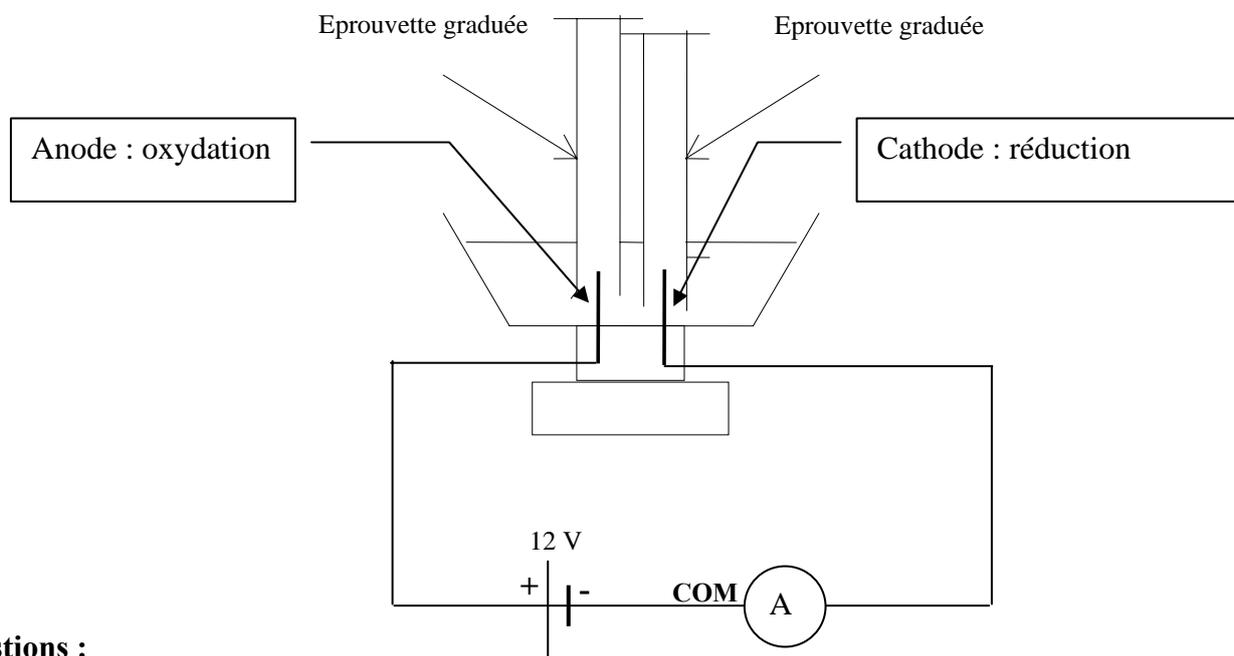


III. ETUDE QUANTITATIVE DE L'ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE SODIUM

1) Manipulation

Dans un électrolyseur à électrodes inattaquables de nickel, on verse une solution de sulfate de sodium $2 \text{Na}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

- On place sur chaque électrode une éprouvette remplie de cette même solution.
- On effectue le montage électrique ci-dessous.
- On réalise l'électrolyse pendant **10 minutes** avec une intensité de $I = 0,30\text{A}$.
- On récupère à l'anode du dioxygène gazeux et à la cathode du dihydrogène gazeux.



2) Questions :

- a) Sur le schéma ci-dessus, mettre le sens de circulation des électrons
- b) -Ecrire sur votre rapport **toutes** les espèces présentes à l'état initial dans la **solution**.
- Ecrire sur votre rapport les couples qui interviennent (voir données)
 - Souligner sur les couples les espèces présentes dans la **solution**.
 - Parmi ces espèces, Ecrire les demi-équations **théoriquement possibles** à l'**Anode**.
 - Parmi ces espèces, Ecrire les demi-équations **théoriquement possibles** à la **Cathode**.

c) A l'aide du 1) :

- Ecrire la demi-équation qui a effectivement lieu à **L'ANODE**
- Ecrire la demi-équation qui a effectivement lieu à **CATHODE**
- En déduire l'équation traduisant la transformation électrochimique.

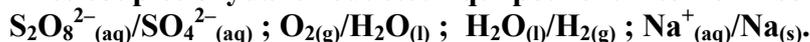
d) À partir de l'intensité et de la durée, calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours de cette électrolyse puis en déduire la quantité d'électrons $n_{(e)}$ ayant circulé pendant cette durée.

e) -À l'aide de la $\frac{1}{2}$ équation qui a lieu à **L'ANODE**, calculer le nombre de moles de dioxygène gazeux formé.
- En déduire le volume de dioxygène gazeux formé.

f) -A l'aide de la $\frac{1}{2}$ équation qui a lieu à **LA CATHODE** calculer le nombre de moles de dihydrogène gazeux formé.
- En déduire le volume de dihydrogène gazeux formé.

DONNEES :

- Les couples oxydant-réducteur qui peuvent intervenir sont :



- Volume molaire d'un gaz $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

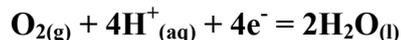
- Valeur d'un Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

- Relation entre $n_{(e)}$ et F : $Q = n_{(e)} \cdot F$ (Q en coulomb)

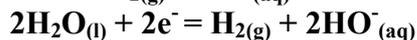
- Relation entre Q et Δt : $Q = I \cdot \Delta t$ (Q en Coulomb ; Δt en seconde et I en Ampère)

AIDE :

$\frac{1}{2}$ équation du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$:



$\frac{1}{2}$ équation du couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$:



IV. RESUME DU COURS

1) Définition de l'électrolyse

- C'est une transformation chimique forcée due à la circulation d'un courant électrique débité par un générateur.
- Lorsque le générateur de tension continu fournit de l'énergie électrique au système chimique, il peut lui imposer d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

2) Réalisation pratique

Un électrolyseur est un récipient contenant 2 électrodes reliées à un générateur de tension continu qui impose le sens du courant électrique

3) Réactions aux électrodes

On a comme pour les piles :

OXYDATION à l'ANODE

et

REDUCTION à la CATHODE

Par contre le **pôle +** du générateur est relié à **l'ANODE**

et le **pôle -** du générateur est relié à **CATHODE**

C'est l'analyse des produits formés qui permettent de déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes

4) Aspect quantitatif

Mêmes formules que pour les piles :

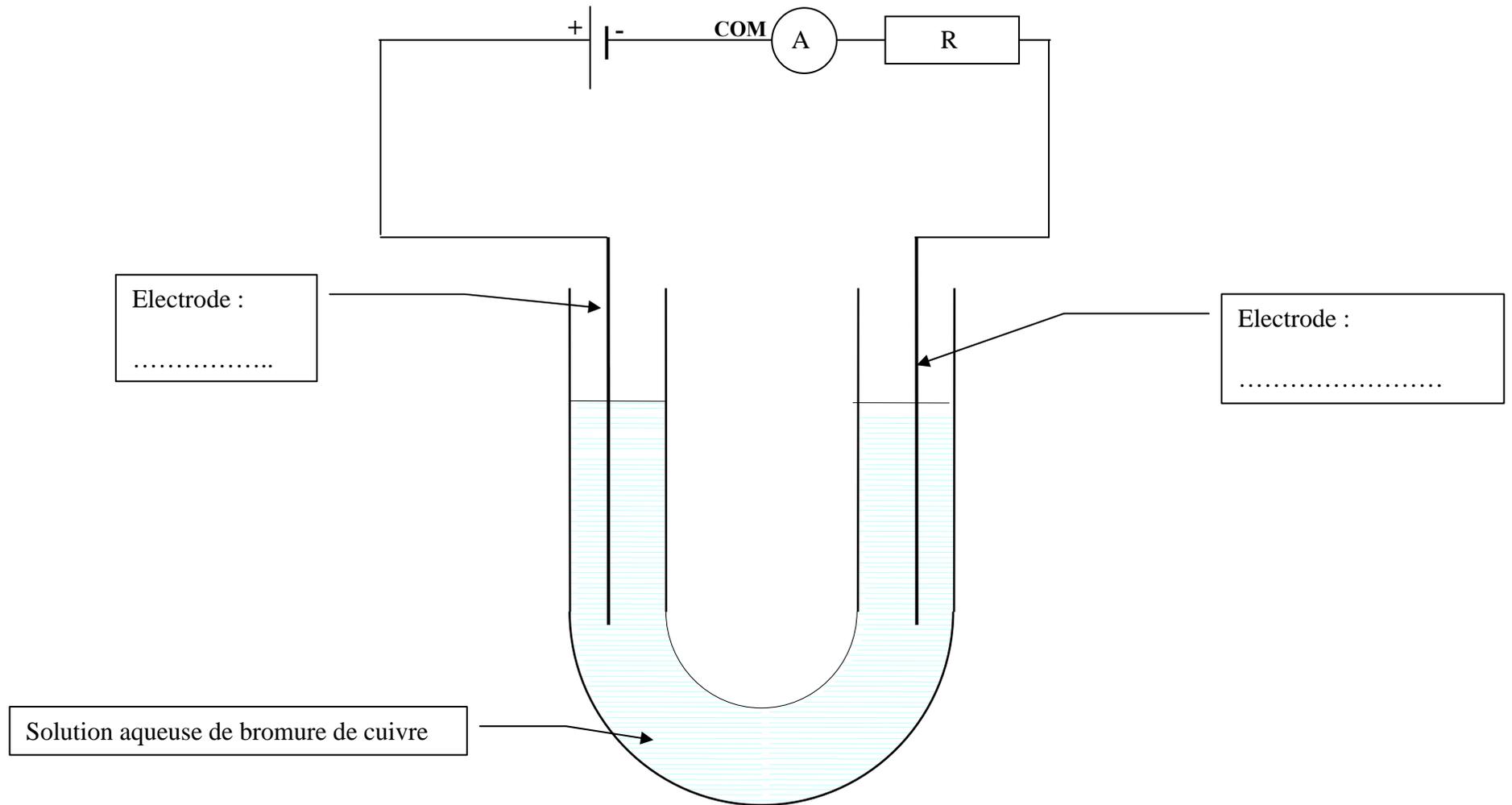
$$Q = n_{(e)} \cdot F \quad (Q \text{ en coulomb}) \quad \text{et}$$

$$Q = I \cdot \Delta t \quad (Q \text{ en Coulomb ; } \Delta t \text{ en seconde et } I \text{ en Ampère)}$$

5) Applications pratiques et industrielles de l'électrolyse

cf livre p 231-232

Annexe



MATERIEL AU BUREAU:

- 1 tube en U
- 2 électrodes en graphite + pinces crocodile
- 4 fils de connexion
- 1 rhéostat de 33Ω
- 1 générateur de tension continu 0-15V
- 1 multimètre à affichage à LED rouge
- 2 béchers de 500 mL + marqueur

PRODUITS AU BUREAU:

- 500 mL d'une solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$) à $\sim 5 \text{ mol L}^{-1}$
- un peu d'heptane ou hexane
- 1 L d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) à 1 mol L^{-1}
- 2 L d'une solution de sulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (à préparer avec précision)

MATERIEL PAR GROUPE:

- 1 cuve à électrolyse avec électrodes en nickel
- 1 cuve à électrolyse(bécher de 100mL) avec 2 électrodes en graphite
- 1 générateur de tension continu 0-15V
- 1 multimètre
- 4 fils de connexion
- 2 pinces crocodiles
- 2 béchers de 100 mL
- 2 éprouvette graduées de 50 mL (en plastique de préférence)
- 1 chronomètre

PRODUITS PAR GROUPE:

- BBT