

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 :  $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} = \text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2\text{Br}_{(aq)}^{-}$

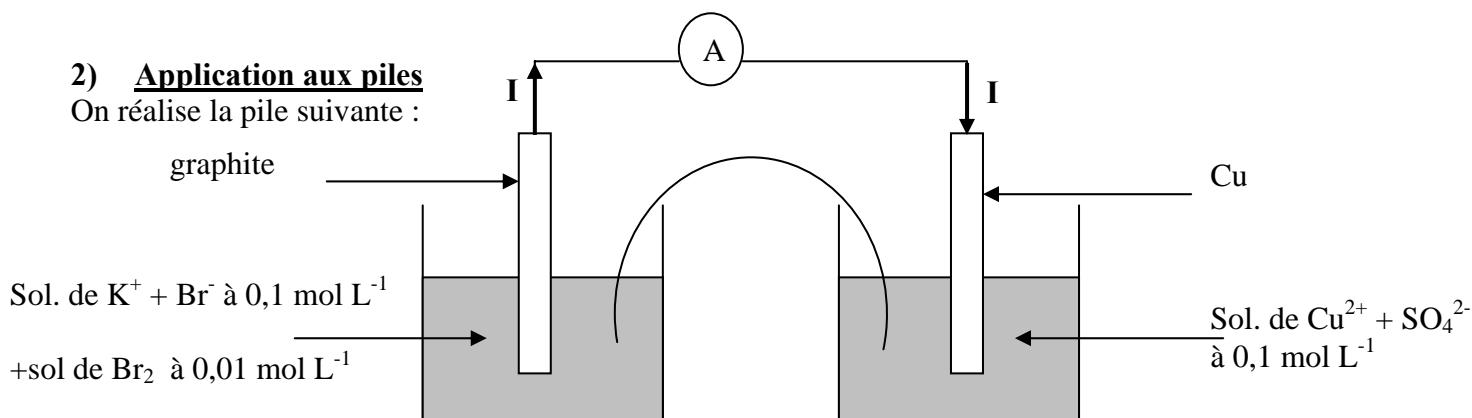
On plonge une lame de cuivre Cu dans une solution de dibrome  $\text{Br}_2$  à  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

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  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  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?

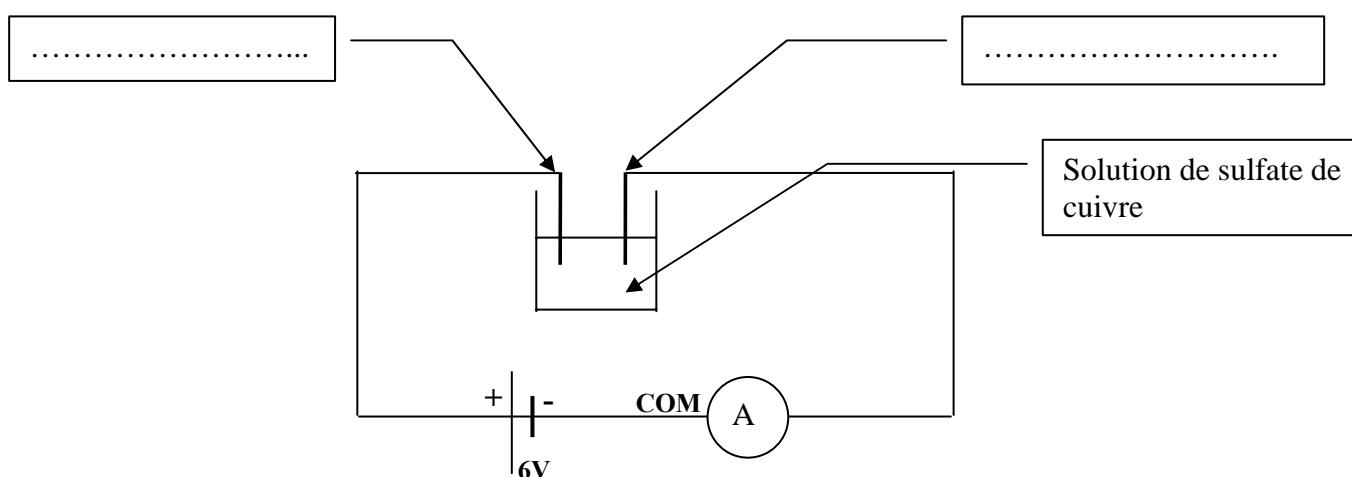
### DONNEES :

- 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  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (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 :

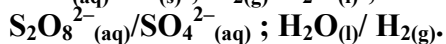
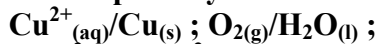
- Sur le schéma ci-dessus, mettre le sens de circulation des électrons
- En déduire le nom des électrodes (complétez le schéma)

- 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 :

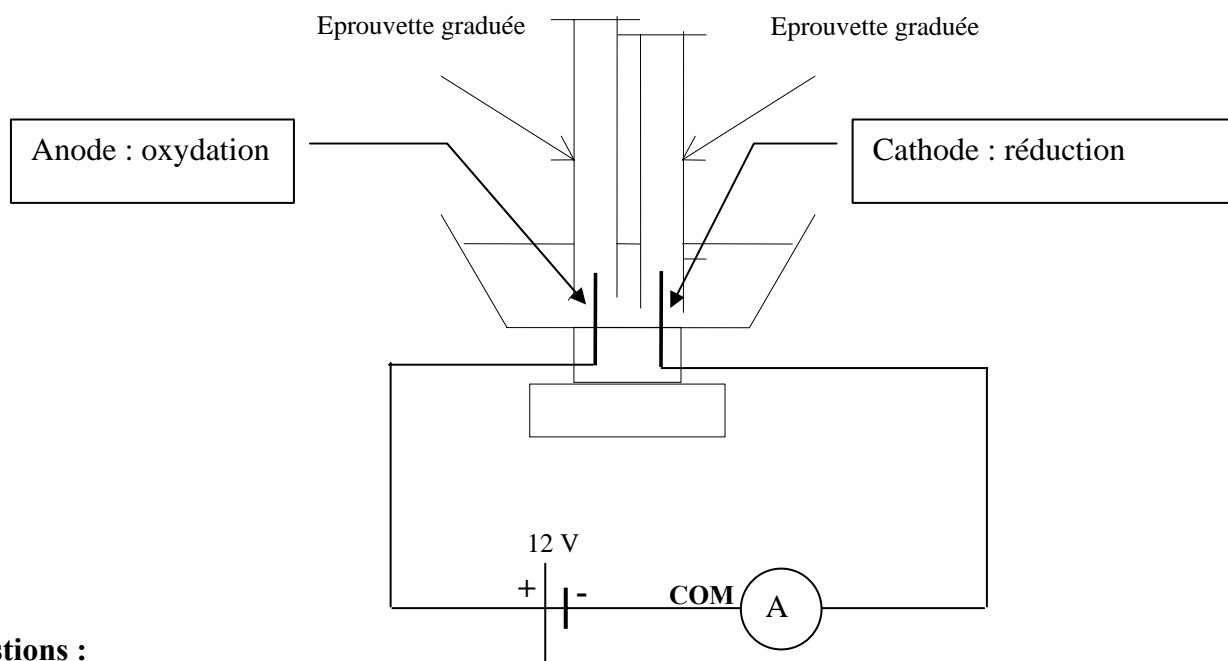


**III. ETUDE QUANTITATIVE DE L'ELECTROLYSE D'UNE SOLUTION DE SULFATE DE SODIUM**

**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.

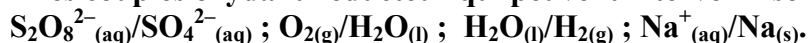
**d)** À partir de l'intensité et de la durée, calculer la quantité d'électricité  $Q$  mise en jeu au cours de cette électrolyse puis en déduire la quantité d'électrons  $n_{(e)}$  ayant circulé pendant cette durée.

**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  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

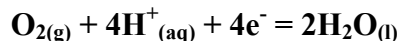
- Valeur d'un Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

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

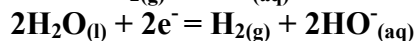
- Relation entre  $Q$  et  $\Delta t$  :  $Q = I \cdot \Delta t$  ( $Q$  en Coulomb ;  $\Delta t$  en seconde et  $I$  en Ampère)

### 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 :

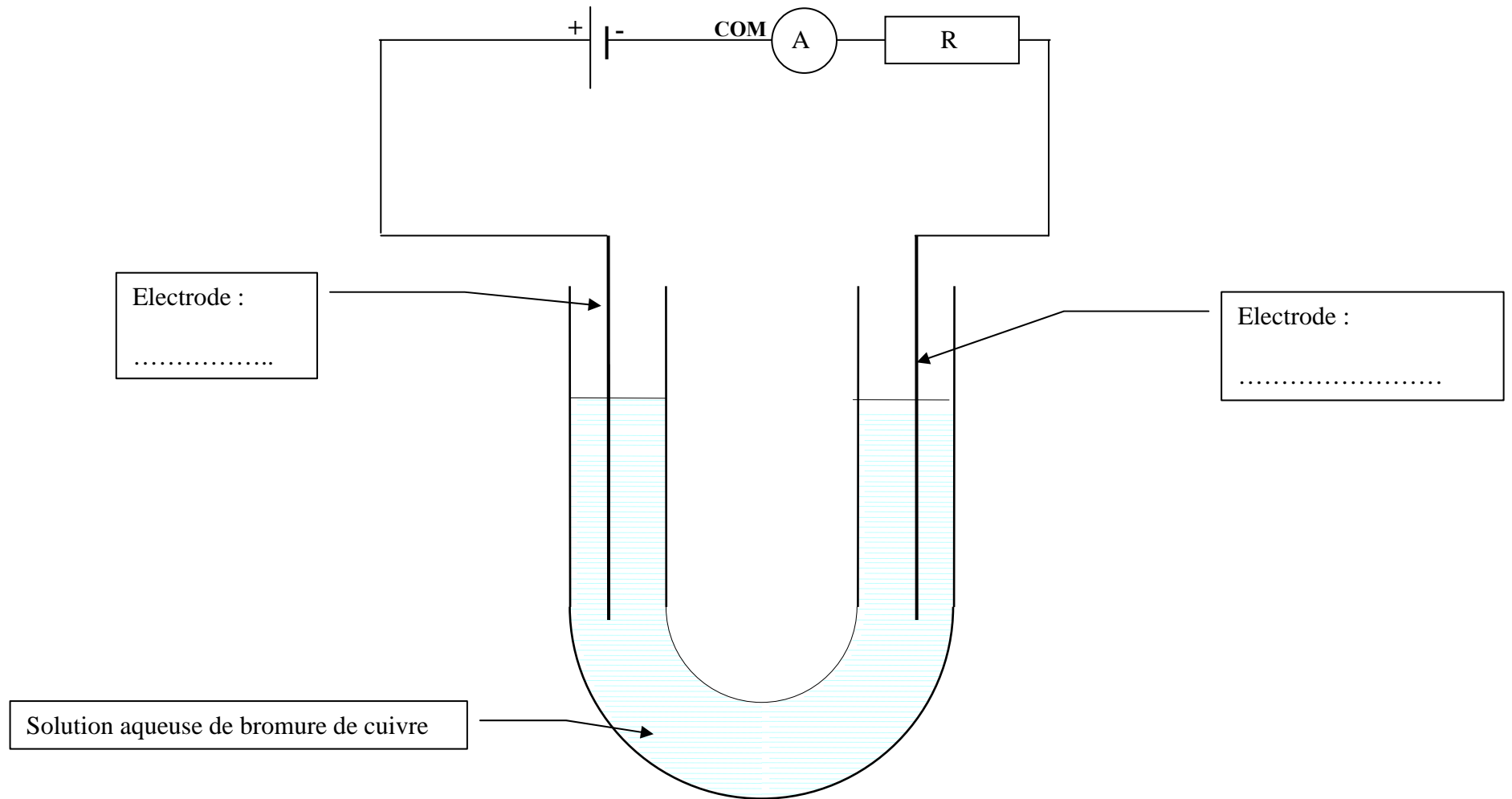
$$Q = n_{(e-)} \cdot F \quad (Q \text{ en coulomb}) \quad \text{et}$$

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

### 5) Applications pratiques et industrielles de l'électrolyse

cf livre p 231-232

# Annexe





TP de chimie n°11	<b>TRANSFORMATION FORCEES</b> Electrolyse et applications	Terminale
-------------------	--	-----------

**MATERIEL AU BUREAU:**

- 1 tube en U
- 2 électrodes en graphite + pinces crocodile
- 4 fils de connexion
- 1 rhéostat de  $33 \Omega$
- 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  $1 \text{ mol L}^{-1}$
- 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