

Chapitre 17: Evolution forcée d'un système chimique

Rappels : Notion d'oxydoréduction

Couple rédox

Définitions :

Un couple **Oxydant/Réducteur** est un ensemble formé par oxydant et un réducteur qui appartient à la même demi-équation électronique.

- **Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électron(s)**

(½ équation électronique d'une réduction) **Oxydant + n.e⁻ = Réducteur**

- **Un réducteur est une espèce chimique susceptible de donner un ou plusieurs électron(s)**

(½ équation électronique d'une oxydation) **Réducteur = Oxydant + n.e⁻**

Ajuster une demi-équation rédox

Méthode :

1. Conservation de l'oxygène et des atomes d'hydrogènes

On équilibre ajoutant:

- *De l'eau H_2O si nécessaire.*
- *Des protons H^+ ou des ions oxonium H_3O^+ si nécessaire (milieu acide).*
- *Des ions hydroxyde HO^- si nécessaire (milieu basique).*

2. Conservation de l'élément :

On équilibre les atomes ou les ions de chaque côté de l'égalité si nécessaire

3. Conservation des charges :

On équilibre les charges électriques avec le nombre d'électrons.

Réaction d'oxydoréduction

Définitions :

Une réaction d'oxydoréduction est un échange d'électrons entre un réducteur et un oxydant de deux couples différents.

Tous les électrons cédés par le réducteur du premier couple sont captés par l'oxydant du deuxième couple. Par conséquent il n'apparaît aucun électron dans l'équation bilan de la réaction.

Quotient de réaction et critère d'évolution

Document 1 : activité chimique

On appelle **activité α** d'une espèce chimique X, la grandeur **sans dimension** qui vaut :

- * $\alpha(X) = 1$ pour une espèce solide
- * $\alpha(X) = 1$ pour un solvant
- * $\alpha(x) = \frac{[x]}{c^0}$ pour une espèce dissoute en solution où $[X]$ représente la concentration molaire de l'espèce dissoute et C^0 une concentration de référence égale à 1 mol/L.

Document 2 : quotient de réaction et constante d'équilibre

Le **quotient de réaction Q_r** , est le quotient du produit des activités des produits par le produit des activités des réactifs élevées à la puissance égale à leur coefficient stœchiométrique. C'est une grandeur **sans dimension**.

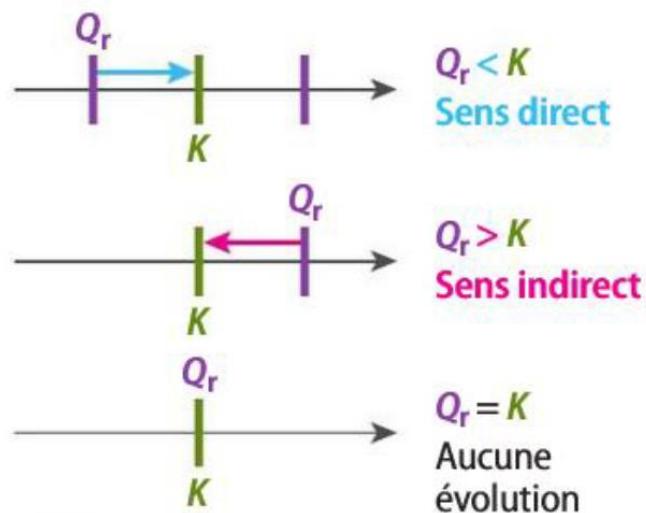
Pour une réaction du type $aA + bB = cC + dD$, on a :

$$Q_r = \frac{\alpha^c(c) \times \alpha^d(d)}{\alpha^a(A) \times \alpha^b(B)}$$

A l'**état d'équilibre**, lorsque le système chimique n'évolue plus, on a alors $Q_{r,\text{éq}} = K(T)$ où $K(T)$ est appelé constante thermodynamique d'équilibre et ne dépend que de la température.

Document 3 : Critère d'évolution d'un système chimique

Dans un système hors état d'équilibre, le système évolue dans le sens tel que son quotient de réaction Q_r se rapproche et éventuellement atteigne la constante d'équilibre de la réaction $K(T)$.



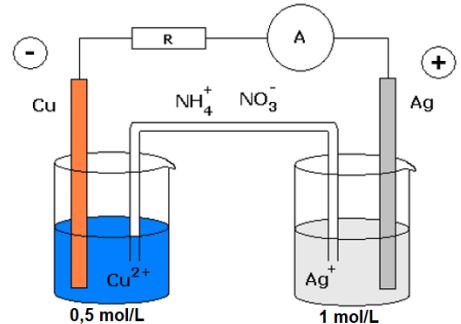
I) Mise en évidence de la possibilité de changer le sens d'évolution d'un système.

1) Transformations spontanées de la pile cuivre-argent.

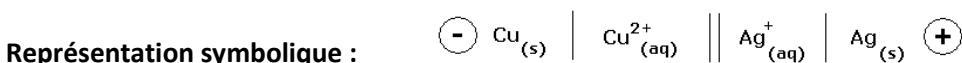
On réalise, initialement, la pile suivante :

Question :

- Ecrire la représentation symbolique de cette pile.
- Indiquer le sens conventionnel du courant électrique i .
- Indiquer le sens de déplacement des électrons.
- Ecrire les demi-équations aux électrodes et l'équation globale.
- Montrer que la réaction spontanée va bien dans le sens direct sachant que la constante thermodynamique de réaction à l'équilibre vaut $K=2,1 \cdot 10^{15}$

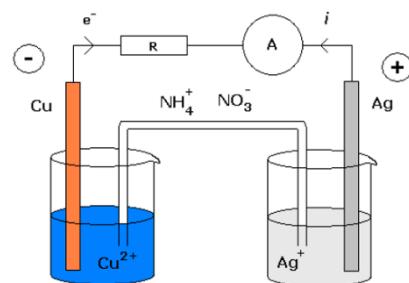
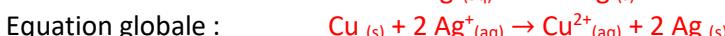


Réponse :



Sens du courant et des électrons

Demi-équations et équation globale :



Critère d'évolution du système :

On calcule le quotient de réaction à l'état initial et on le compare à la constante de réaction.

$$Q_{ri} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i}{[\text{Ag}^+]_i^2}$$

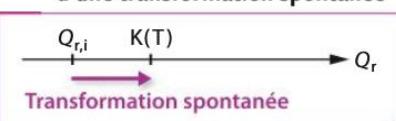
$Q_{ri} = \frac{0}{1^2} = 0 < K$: le système évolue dans le sens direct jusqu'à épuisement d'un réactif.

Quand la pile est usée, le système est à l'équilibre.

La pile ne débite plus.

La f.e.m est nulle. $E = 0$.

Évolution de Q_r lors d'une transformation spontanée

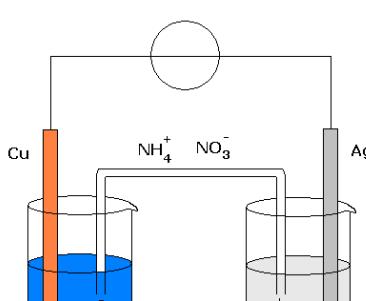


Comment faire pour recharger cette pile ?

2) Peut-on forcer l'évolution du système pour qu'il reforme des ions argent Ag^+ ?

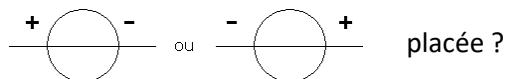
On part de la pile usée vu précédemment.

Afin de forcer le système à évoluer dans le sens inverse au sens spontané, il faut un apport d'énergie. On introduit un générateur dans le circuit.



Question :

Où la borne positive du générateur doit-elle être



placée ?

Réponse :

L'objectif est de reformer des ions Ag^+ , dont la concentration a fortement diminuée.

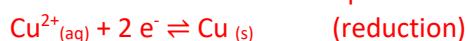
Il faut forcer la réaction de **formation d'ions Ag^+**

On doit donc écrire Ag^+ à droite de la $\frac{1}{2}$ équation

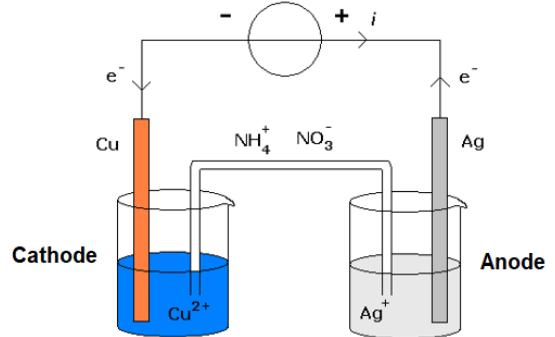


Les électrons formés sont attirés par la borne positive du générateur.

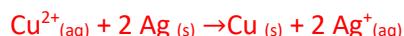
La réaction dans l'autre compartiment sera alors :



Les électrons proviennent de la borne négative du générateur



Equation globale :



Evolution du système :

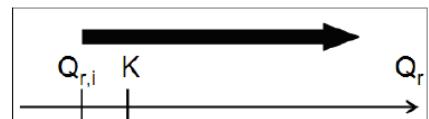
Constante de réaction

$$K' = \frac{[\text{Ag}^+]_{eq}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq}} = \frac{1}{K} = 4,7 \cdot 10^{-16}$$

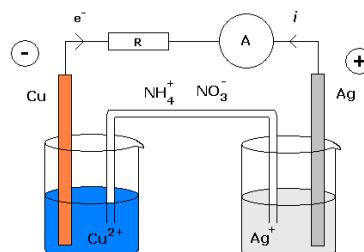
Quotient initial de réaction

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Ag}^+]_i^2}{[\text{Cu}^{2+}]_i} = 0$$

Lors de cette réaction, le quotient $Q_r = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]}$ augmente car la concentration des ions Ag^+ augmente et celle des Cu^{2+} diminue (jusqu'à atteindre K puis la dépasser).



Si on retire le générateur et on laisse la pile débitée, on observe que la transformation s'effectue à nouveau dans le sens spontané.



La pile usée a été rechargée.

On a réalisé un **accumulateur**.

II) L'électrolyse.

1) Définition.

L'électrolyse est une transformation chimique **forcée**, due à la circulation d'un courant débité par un **générateur**.

La transformation a lieu dans le sens inverse au sens spontané.

2) Constitution d'un électrolyseur

Un électrolyseur est constitué :

- d'un récipient (*tube en U ou cuve*)
- de 2 électrodes conductrices, métalliques ou en carbone
- d'une solution électrolytique



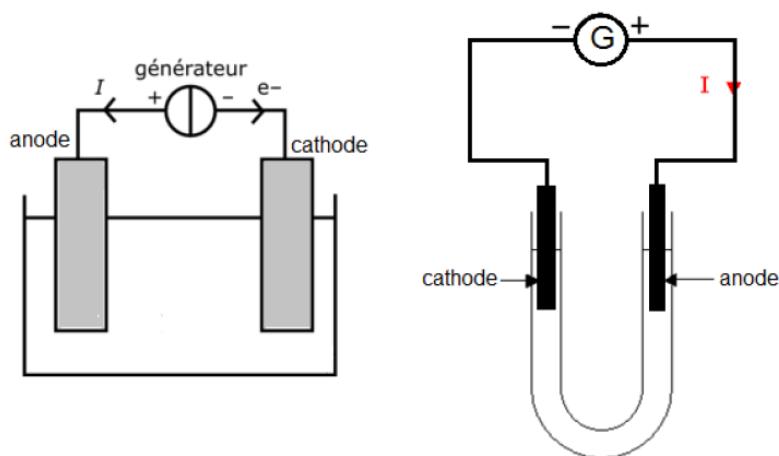
3) Réactions aux électrodes.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est la cathode (pole - de l'électrolyse)

L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est l'anode (pole + de l'électrolyse)

Anode (électrode où arrive le courant i)

Cathode (électrode d'où part le courant i)



Astuces pour se rappeler facilement quelle électrode est l'anode :

- L'**oxydation** est **anodique** Les deux mots commencent par une **voyelle** : **a** et **o**

- La **réduction** est **cathodique** Les deux mots commencent par une **consonne** : **r** et **c**

l'**anode** est l'électrode où **arrive** le courant i . Le nom et le verbe **commencent par un a**

La quantité d'électrons échangés lors d'une électrolyse est la même au niveau des deux électrodes.

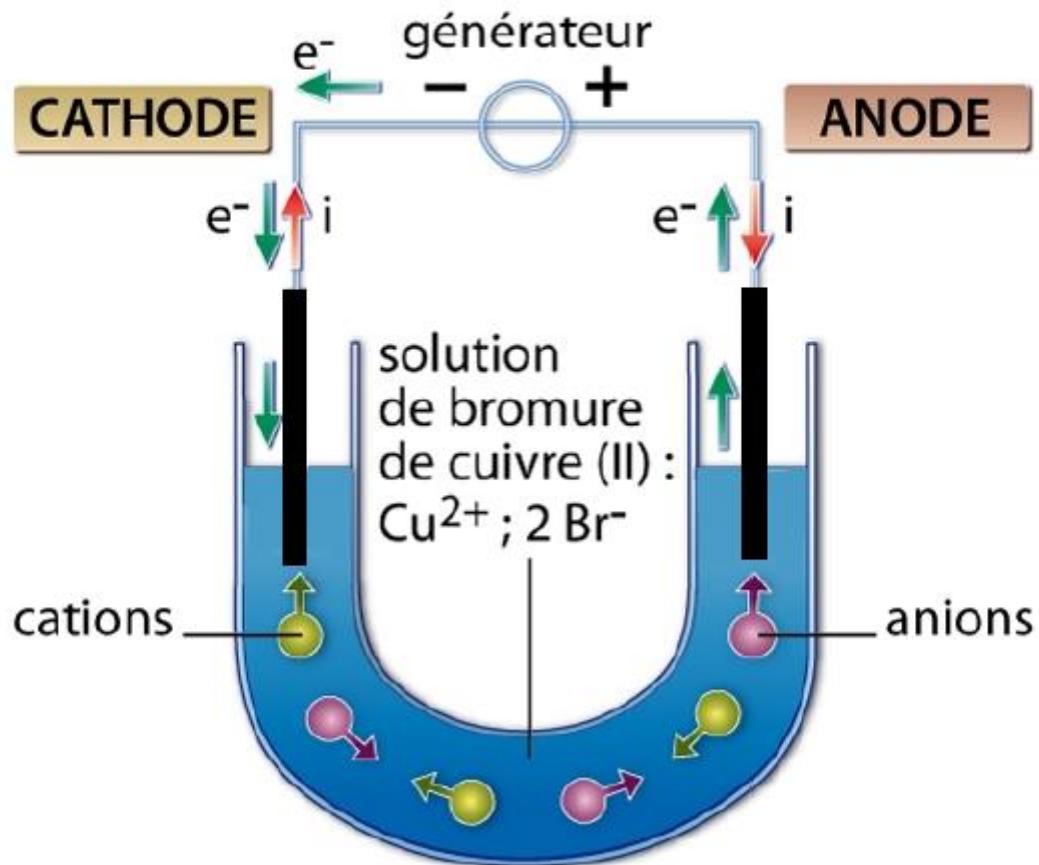
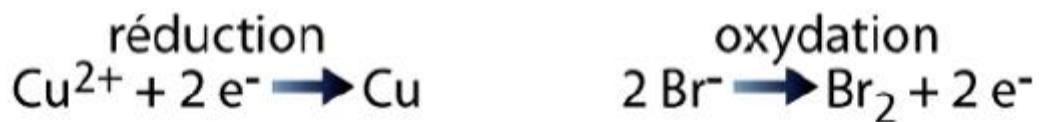
Attention aux polarités inversées entre pile et électrolyse :

Anode : électrode où s'effectue une oxydation	
Pile	Electrolyse
Pole (-) de la pile	Electrode reliée au pole (+) du générateur

Cathode : électrode où s'effectue une réduction	
Pile	Electrolyse
Pole (+) de la pile	Electrode reliée au pole (-) du générateur

A l'intérieur de l'électrolyseur, le passage du courant électrique est assuré par les déplacements des ions contenus dans la solution électrolytique : les cations se déplacent vers la cathode, les anions vers l'anode.

Exemple : électrolyse du bromure de cuivre



4) Quantité d'électricité mise en jeu

- Lors d'une électrolyse, lorsque le générateur de tension continue débite un courant d'intensité constante I (A) pendant une durée Δt (s), le système est traversé par la quantité d'électricité

$Q(C)$:

$$Q = I \times \Delta t$$

- Cette quantité d'électricité est égale à la valeur absolue de la charge totale des électrons échangés sur l'une des électrodes

$$Q = N_{\text{électrons}} \times e = n_{e^-} \times N_A \times e$$

$$Q = n_{e^-} \times F$$

$$\text{Où } F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

►► La quantité d'électrons traversant la cuve est :

$$Q = I \times \Delta t = n_{e^-} \times F$$

$$n_{e^-} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

Exemple :

Lors d'une électrolyse d'une solution de bromure de cuivre, un courant de **70 mA** traverse la cuve pendant **10 min**

D'après l'équation : $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$

La quantité de cuivre formé est $n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2}$

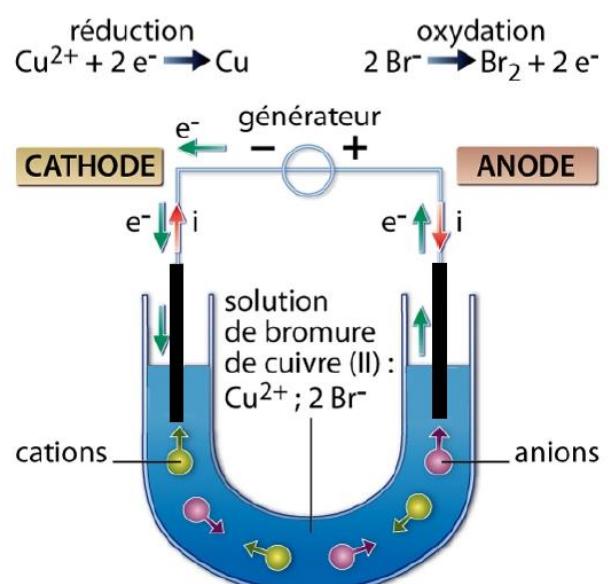
$$n_{\text{Cu}} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

La masse de cuivre qui se forme est

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F} \times M_{\text{Cu}}$$

$$m_{\text{Cu}} = \frac{70 \cdot 10^{-3} \times 10 \times 60}{2 \times 96500} \times 63,5 =$$

$$1,4 \cdot 10^{-2} \text{ g} = 14 \text{ mg}$$



5) Application de l'électrolyse : L'argenture

Le bain d'argenture dans lequel les pièces sont immergées contient, en dissolution, des sels d'argent. Il est soumis au passage d'un courant électrique de faible intensité par l'intermédiaire de deux électrodes : l'anode (plaques d'argent pur) et la cathode, constituées par les pièces à argenter.



Questions :

- *Faire un schéma simplifié du dispositif nécessaire afin de réaliser l'argenture.*
Vous disposez d'une cuve, d'une fourchette à argenter, d'une électrode d'argent et d'un générateur de tension continue.
- *Indiquer le sens du courant et le sens de déplacement de l'ensemble des porteurs de charges.*
- *Ecrire les demi-équations aux électrodes.*

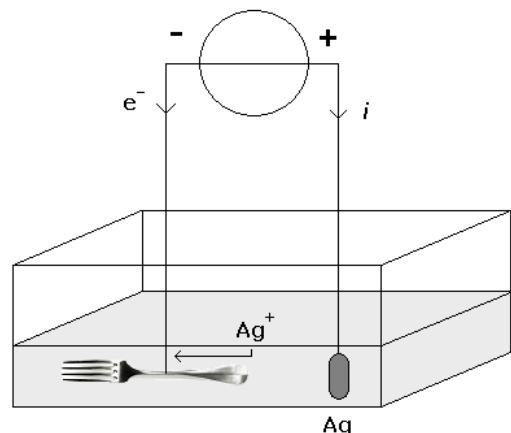
Réponse :

Schéma du dispositif et mouvements des porteurs de charges

A l'anode (électrode où arrive le courant i), l'argent métallique Ag subit une oxydation (oxydation anodique)



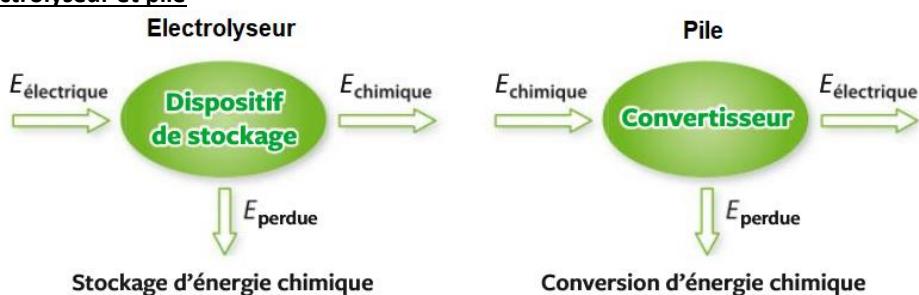
A la cathode (fourchette), l'ion argent Ag^+ subit une réduction (réduction cathodique)



III) Stockage et conversion de l'énergie chimique.

Un dispositif capable de convertir une énergie de nature quelconque en une énergie chimique réalise un stockage de cette énergie.

Exemple : électrolyseur et pile



1) Accumulateurs

Un accumulateur est un dispositif permettant de stocker de l'énergie sous forme chimique. Ce que certains appellent « pile rechargeable » est en réalité un **accumulateur**.

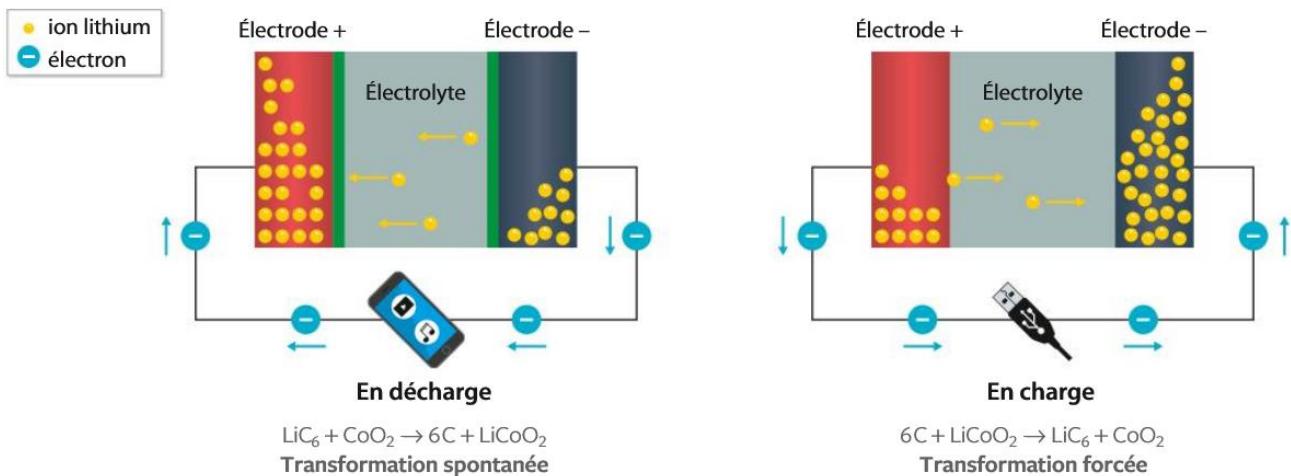
La décharge d'un accumulateur met en jeu une transformation chimique spontanée.

La charge d'un accumulateur, met en jeu une transformation chimique forcée (avec générateur).

Exemples :

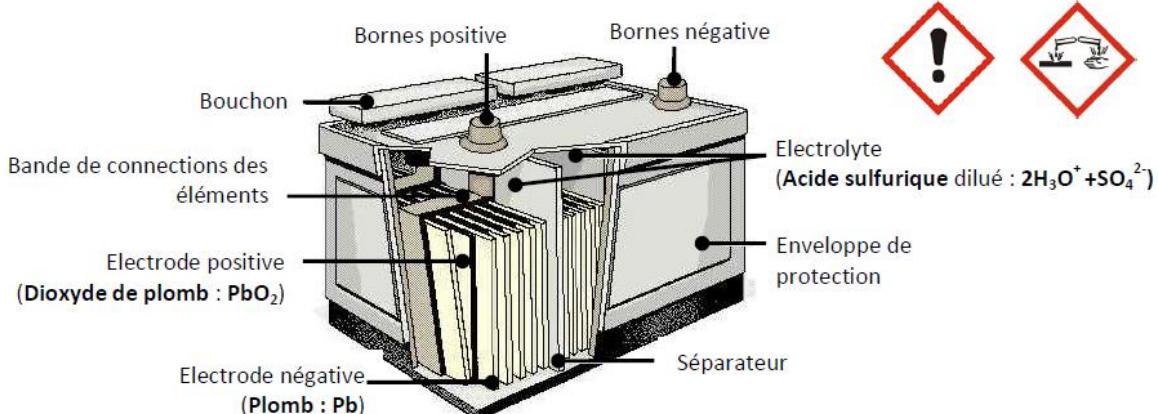
a) Accumulateur lithium-ion

Charge et décharge d'un accumulateur Li-Ion



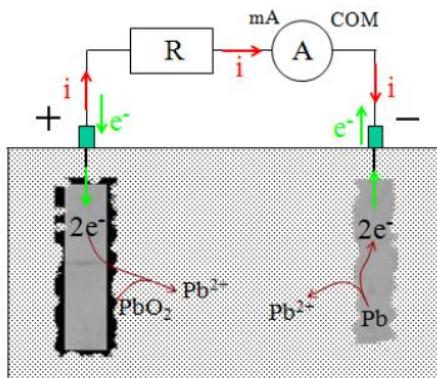
b) Accumulateur au plomb : batterie de voiture

Une batterie au plomb d'une voiture est composée de six accumulateurs de 2 V montés en série. Chaque accumulateur est constitué d'une « batterie » de plaques de plombs $\text{pb}_{(s)}$ et de plaque de dioxyde de plomb $\text{pbO}_2{}_{(s)}$ successives, plongées une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 ou $(2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-})_{(aq)}$, l'électrolyte.



Les couples redox mis en jeu sont $\text{PbO}_2(\text{s}) / \text{Pb}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$

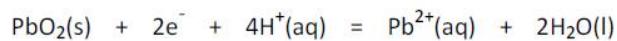
Décharge de l'accumulateur : La réaction est spontanée : la circulation des électrons est créée par les réactions redox spontanées aux électrodes. L'accumulateur se comporte comme



A l'anode se produit une réaction d'..... :

Des électrons sont libérés : cette électrode constitue donc le pôle de la pile.

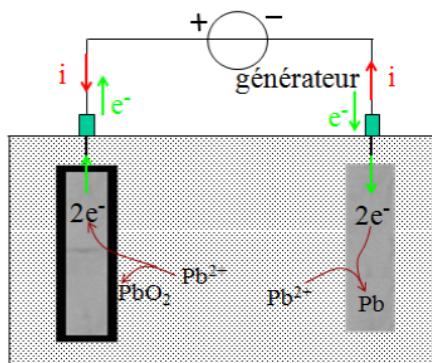
A la cathode arrivent des électrons et il se produit une réaction de :



Cette électrode constitue le pôle de la pile

Lors de la décharge de l'accumulateur, il y a transformation d'énergie en énergie

Charge de l'accumulateur : La réaction est forcée par le générateur qui impose la circulation d'es électrons. (Electrolyse)



A l'électrode reliée au pôle – du générateur arrivent des électrons. Il se produit donc une réaction de

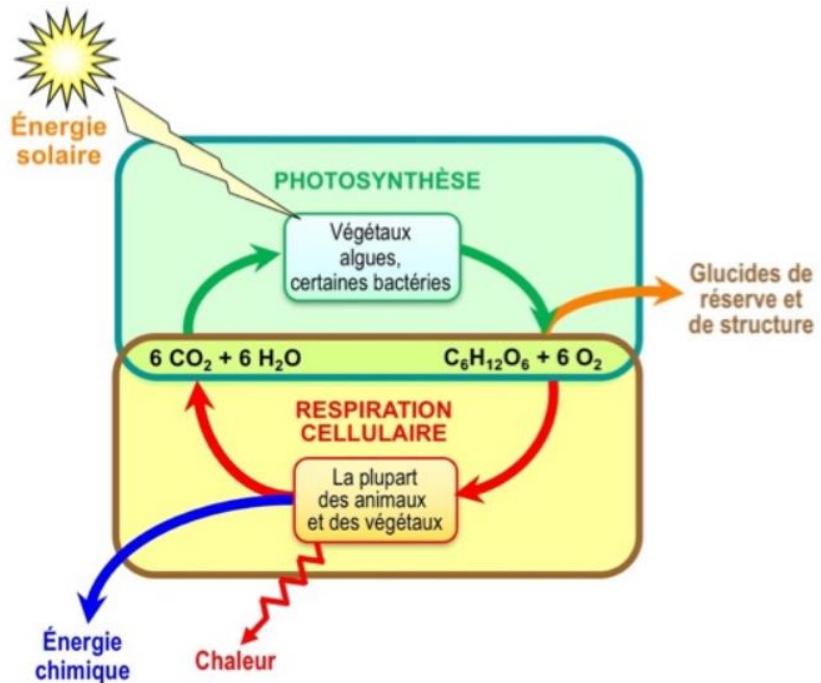
La réaction qui se produit à la cathode est :

A l'électrode reliée au pôle + du générateur, des électrons sont « aspirés ». Il se produit donc une réaction d'..... . La réaction qui se produit à l'anode est :

Lors de la charge de l'accumulateur, il y a transformation d'énergie en énergie

c) Processus biochimique de stockage

La photosynthèse est la réaction de stockage de l'énergie lumineuse solaire sous forme chimique par la plante ; cette énergie est restituée lors de la respiration.



Carte mentale sur l'électrolyse

