

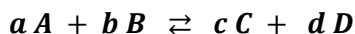
Forcer l'évolution d'un système chimique

Transformation spontanée et transformation forcée

Transformation spontanée (Rappel du Ch. 7)

Une transformation est dite spontanée si elle a lieu naturellement.

Pour une transformation modélisée par une réaction d'équation :

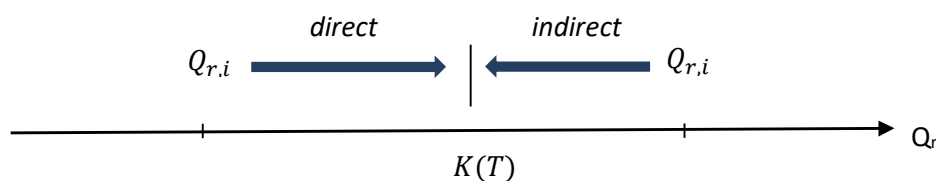


a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques.

Le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ s'écrit :

$$Q_{r,i} = \frac{[C]_i^c \times [D]_i^d}{[A]_i^a \times [B]_i^b}$$

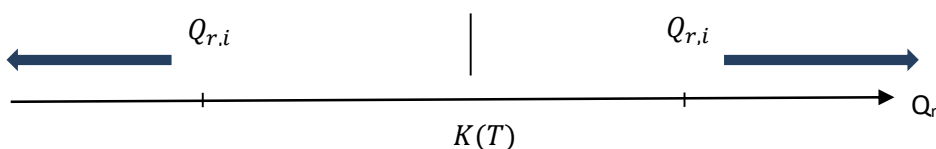
- Lorsque $Q_{r,i} < K(T)$, avec $K(T)$ constante d'équilibre de la réaction, le système évolue spontanément dans le sens direct de manière à ce que, à l'état final, $Q_{r,f}$ soit égal à la valeur de $K(T)$.
- Lorsque $Q_{r,i} > K(T)$, le système évolue spontanément dans le sens indirect de manière à ce que, à l'état final, $Q_{r,f}$ soit égal à la valeur de $K(T)$.



Transformation forcée

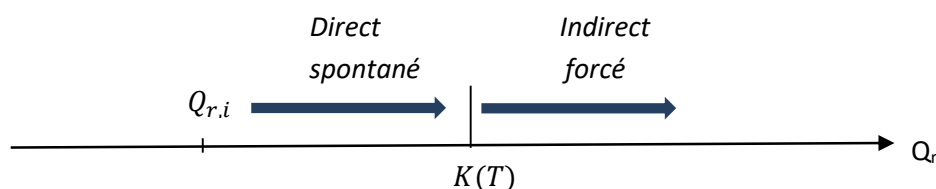
Il est possible de forcer le sens d'évolution d'une transformation chimique en apportant au système de l'énergie grâce à un générateur de tension continu.

Le système évolue alors de manière à ce que le quotient de réaction $Q_{r,i}$ s'éloigne de la valeur de la constante d'équilibre.



On peut aussi imaginer d'autres scénarios :

Exemple :

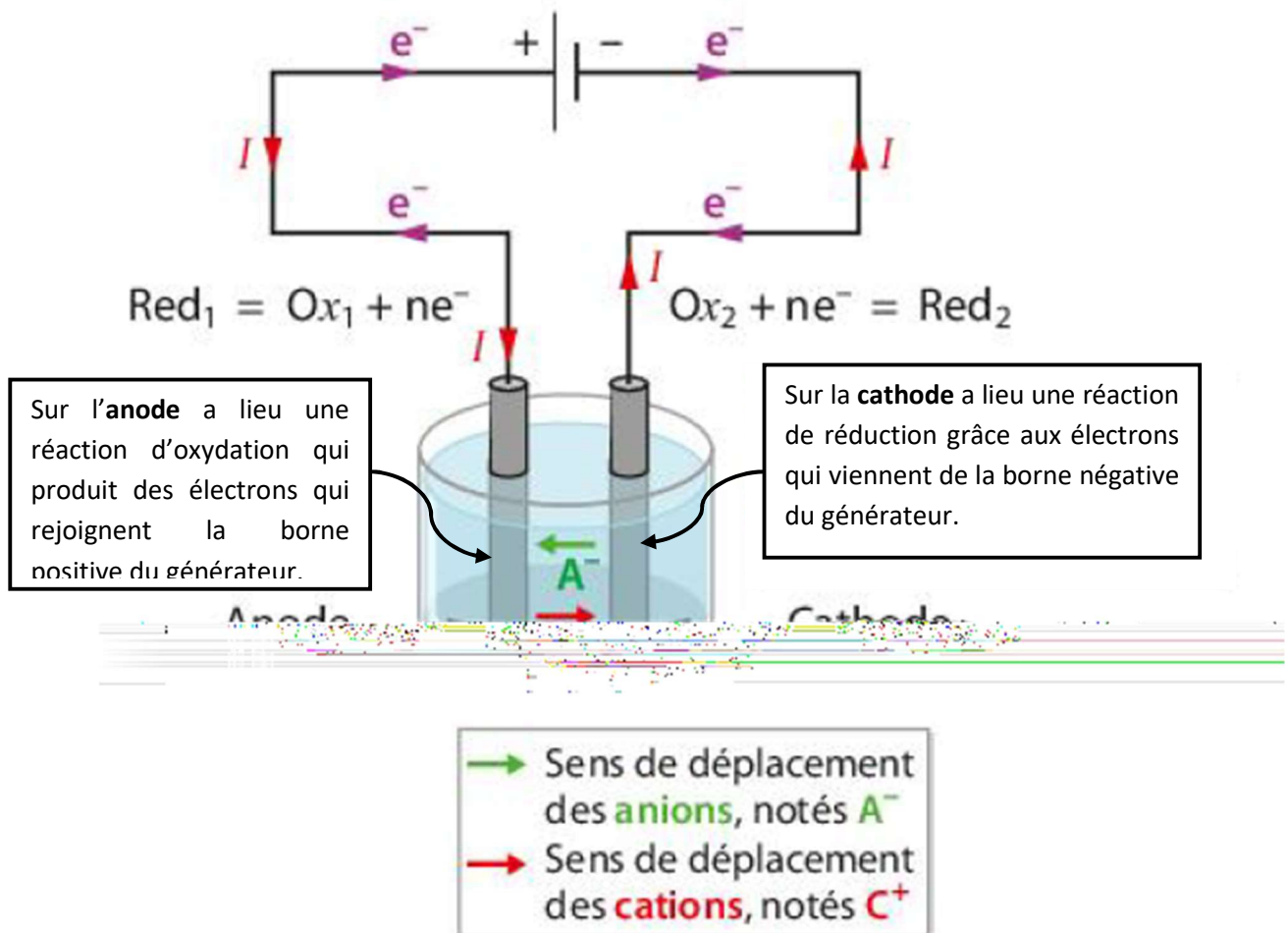


L'électrolyseur

Un électrolyseur est composé de deux électrodes qui plongent dans une solution appelée électrolyte.

L'électrolyte contient des espèces ioniques dont au moins une est un oxydant et une autre est un réducteur.

Schéma :



- L'électrode à laquelle se produit l'oxydation constitue l'anode. Elle est branchée sur la borne positive du générateur. A l'anode, la réaction d'oxydation produit des électrons qui vont vers la borne positive du générateur.
- L'électrode à laquelle se produit la réduction constitue la cathode. Elle est branchée sur la borne négative du générateur. A la cathode, la réaction de réduction capte les électrons qui viennent de la borne négative du générateur.
- Dans la solution électrolytique, les anions et les cations se déplacent en sens opposé. Le sens de déplacement des ions en solutions est imposé par le générateur de courant électrique.

Quantité d'électricité transférée lors de l'électrolyse

Dans le système international, la quantité d'électricité notée Q s'exprime en coulomb (C). Un coulomb représente la quantité d'électricité transférée par un courant de 1 ampère pendant 1 seconde.

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

Quantité d'électricité (C) → Intensité (A) → Durée (s)

Les particules qui transportent la charge électrique sont les électrons. On définit la charge d'une mole d'électrons : c'est la constante de Faraday (**doc. 5**):

$$F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La quantité d'électricité est liée à la quantité de matière d'électron qui est échangée lors de l'électrolyse :

$$Q = n(e^-) \times F$$

Quantité d'électricité (C) → Quantité d'électrons échangés (mol) → Constante de Faraday = $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

La constante de Faraday est la charge électrique d'une mole de charge élémentaire

$$F = N_A \times e$$

N_A en mol^{-1}
 F en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 e : charge élémentaire en coulomb (C)

N_A est le nombre d'Avogadro. $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

En combinant les deux relations précédentes, on obtient le lien entre l'intensité du courant de l'électrolyse, la durée de l'électrolyse et la quantité de matière en électrons échangés :

$$I \times \Delta t = n(e^-) \times F$$

Durée de l'électrolyse (s) → Intensité du courant de l'électrolyse (A) → Quantité de matière d'électrons échangés (mol) → Constante de Faraday = $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Remarque : Q n'a rien à voir avec le quotient de réaction d'une transformation ; Dans certains exercices, il est noté q !

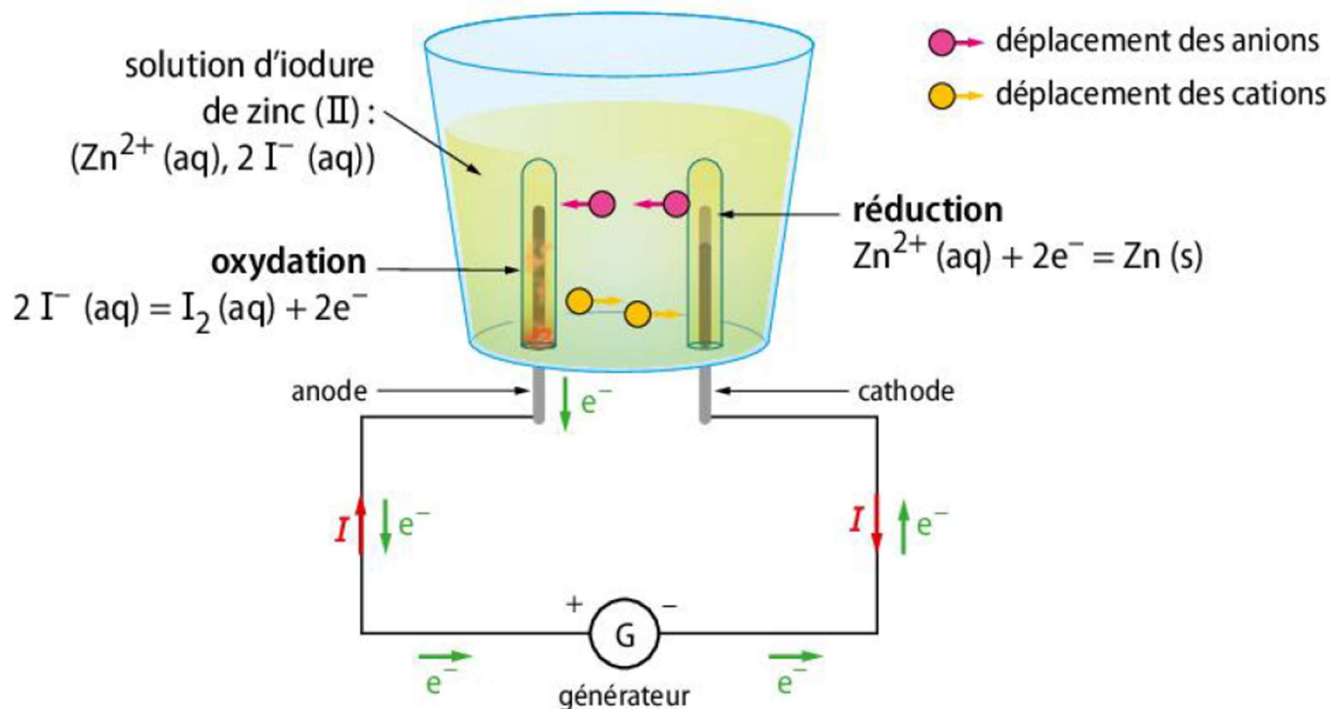
Des relations précédentes, on déduit l'expression de la quantité de matière d'électrons échangés :

$$n(e^-)_{\text{échangé}} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

Variation de la quantité de matière lors de l'électrolyse

En connaissant la quantité de matière d'électrons échangés lors de l'électrolyse, on peut suivre l'avancement de la réaction, donc suivre les variations de quantités de matière pendant la transformation forcée.

Exemple de l'électrolyse d'une solution d'iodure de zinc :



Un courant d'intensité $I = 500 \text{ mA}$ circule pendant une durée $\Delta t = 10 \text{ min}$. L'intensité du courant est mesurée grâce à un ampèremètre qui ne figure pas sur le schéma.

On cherche à connaître la quantité de diiode formée, la masse de Zinc formé et la quantité d'ions iodure consommée.

À l'anode, du diiode se forme selon la demi-équation : $2\text{I}^{-}(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$

À la cathode, du zinc est déposé selon la demi-équation : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} = \text{Zn}(\text{s})$

Avant de poursuivre l'exercice, il faut veiller à ce que la même quantité d'électrons est échangée dans les deux demi-équations.

On peut écrire les relations suivantes :

$$\frac{n(\text{I}_2)_{\text{formé}}}{1} = \frac{n(\text{e}^{-})_{\text{échangé}}}{2}$$

D'où :

$$n(\text{I}_2)_{\text{formé}} = \frac{n(\text{e}^{-})_{\text{échangé}}}{2}$$

Avec la relation :

$$I \times \Delta t = n(e^-)_{\text{échangé}} \times F$$

On en déduit :

$$n(I_2)_{\text{formé}} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

Application numérique :

$$n(I_2)_{\text{formé}} =$$

Pour le zinc formé, on la relation suivante :

$$n(Zn)_{\text{formé}} = \frac{n(e^-)_{\text{échangé}}}{2}$$

D'où :

$$n(Zn)_{\text{formé}} = \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

Et donc la masse de Zinc formée est :

$$m(Zn)_{\text{formé}} = M(Zn) \times \frac{I \times \Delta t}{2 \times F}$$

Pour les ions iode consommés, on a la relation :

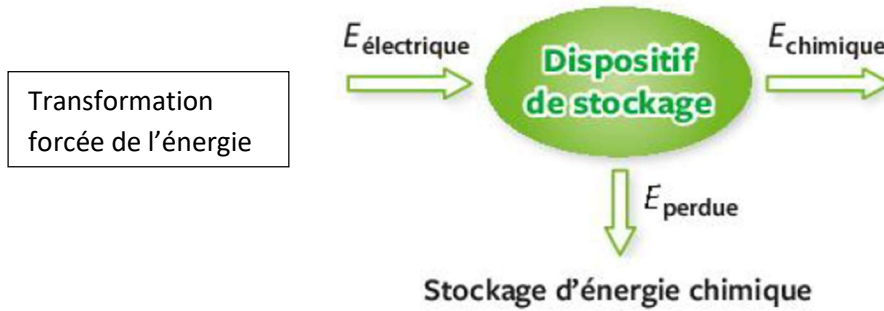
$$\frac{n(I^-)_{\text{consommé}}}{2} = \frac{n(e^-)_{\text{échangé}}}{2}$$

D'où :

$$n(I^-)_{\text{consommé}} = n(e^-)_{\text{échangé}} = \frac{I \times \Delta t}{F}$$

Principe du stockage et de la conversion d'énergie

- Le stockage de l'énergie permet de créer une réserve d'énergie facilement utilisable :



- Un convertisseur d'énergie assure la conversion d'une forme d'énergie en une autre ou plusieurs formes :



Les piles

Une pile est un dispositif chimique qui converti l'énergie en énergie électrique grâce à une réaction d'oxydoréduction spontanée.

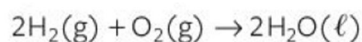
Les accumulateurs (piles lithium-ion)

Un accumulateur est une pile pouvant être rechargée grâce à une électrolyse.

Un accumulateur permet de transformer une énergie chimique en énergie électrique, puis l'inverse lors de sa recharge.

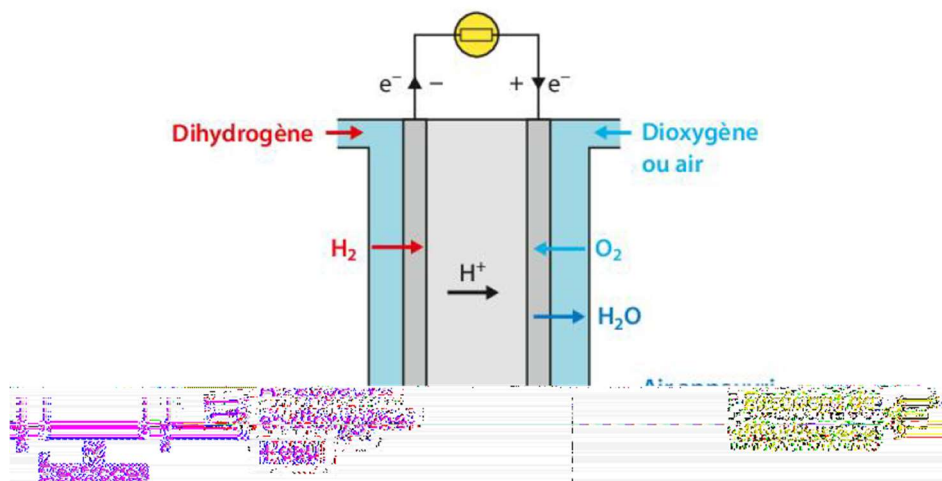
La pile à combustible ou pile à hydrogène

Le dihydrogène est un combustible qui réagit avec du dioxygène : formation d'eau et libération d'énergie thermique selon l'équation :



Cette transformation spontanée peut être mise en jeu dans une pile à combustible :

Le H_2 et le O_2 , présents dans des compartiments séparés, réagissent par l'intermédiaire d'un circuit extérieur, en fournissant de l'énergie électrique.

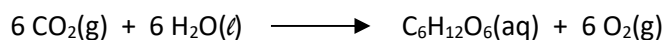


Les organismes chlorophylliens

Lors de la respiration, le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ que contient une plante subit en présence de dioxygène de l'air une transformation chimique spontanée modélisée par la réaction d'équation :



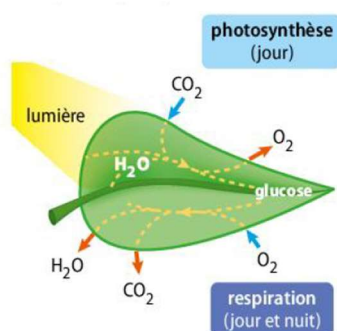
Dans une journée grâce à la chlorophylle et à l'énergie lumineuse, la plante transforme l'eau qu'elle puise dans le sol et le dioxyde de carbone se trouvant dans l'atmosphère et capté par ses feuilles en glucose et en dioxygène selon la réaction d'équation :



Photosynthèse

Cette transformation inverse de la précédente n'est pas spontanée.

Les végétaux sont capables de fabriquer eux-mêmes de la matière organique et de consommer du dioxyde de carbone.



Exercices

Exercice 1 : QCM

	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
Une base est :	une espèce susceptible de céder un proton H^+	une espèce susceptible de capter un proton H^+	une espèce susceptible de céder un électron e^-
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	NH_3	NH_5^{2+}	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	CH_3COO^{2-}	CH_2COO^{2-}	CH_3COOH
Le pH est :	Lié à la concentration en ion NH_4^+	Lié à la concentration en ion H_3O^+	Lié à la concentration en ion CH_3COO^-
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$

Exercice 2 : Identifier la réaction électrochimique

L'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique $2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ est réalisée à l'aide du montage schématisé ci-contre.

1. Déterminer le sens de déplacement des électrons.

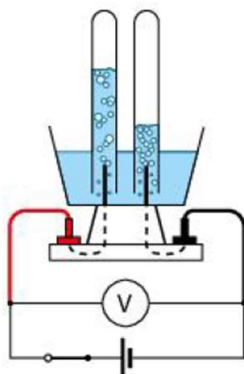
Utiliser le réflexe 2

2. Identifier l'anode et la cathode.

Utiliser le réflexe 3

3. Écrire l'équation de la réaction.

4. Comparer, en justifiant, les volumes de gaz dégagés aux deux électrodes.



Données

- $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g}) ; \text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$.
- Les ions sulfate $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ne réagissent pas.

Exercice 3 : Déterminer une quantité de matière

On souhaite recouvrir de cuivre un objet métallique.

On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en utilisant l'objet comme électrode (cathode), branchée au pôle –, et comme anode, une électrode du cuivre.

Le couple mis en jeu est $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$.

La durée de l'électrolyse est $\Delta t = 20 \text{ min}$ et l'intensité du courant d'électrolyse est $I = 3,0 \text{ A}$.

On rappelle la constante de Faraday : $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

On donne également la masse molaire du cuivre : $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Déterminer la quantité de matière et la masse de cuivre déposée sur l'objet.

Exercice 4 : Déterminer une quantité de matière

Les casseroles en cuivre sont étamées, c'est-à-dire recouvertes d'un dépôt d'étain $\text{Sn}(\text{s})$, afin d'éviter de retrouver des traces d'élément cuivre dans les aliments. Ce dépôt peut être réalisé, par électrolyse ou par bain d'étain en fusion.



1. Un dépôt d'étain $\text{Sn}(\text{s})$ se forme sur une électrode. Écrire l'équation de la réaction électrochimique et nommer l'électrode.

2. Sur l'autre électrode, se dégage un gaz qui ravive une allumette incandescente. Écrire l'équation de la réaction électrochimique ayant lieu sur cette électrode.

3. Déterminer la quantité d'étain $n(\text{Sn})$, puis la masse $m(\text{Sn})$, qui se dépose au cours de l'électrolyse.

Utiliser le réflexe 1

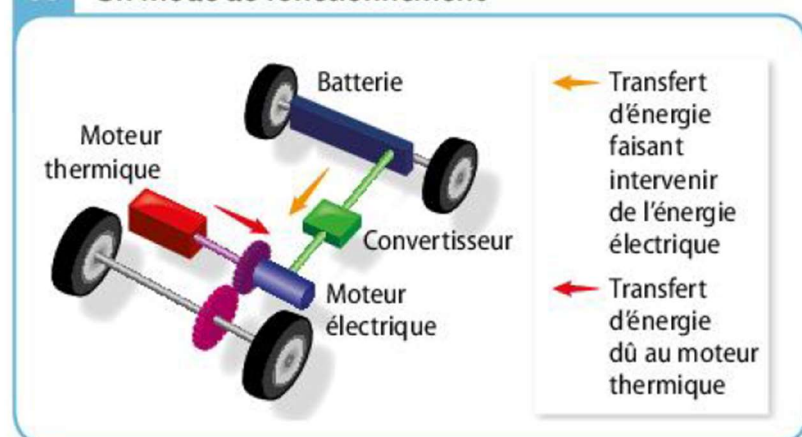
Données

- Les électrodes utilisées sont inattaquables.
- $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell) ; \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Sn}(\text{s})$.
- $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

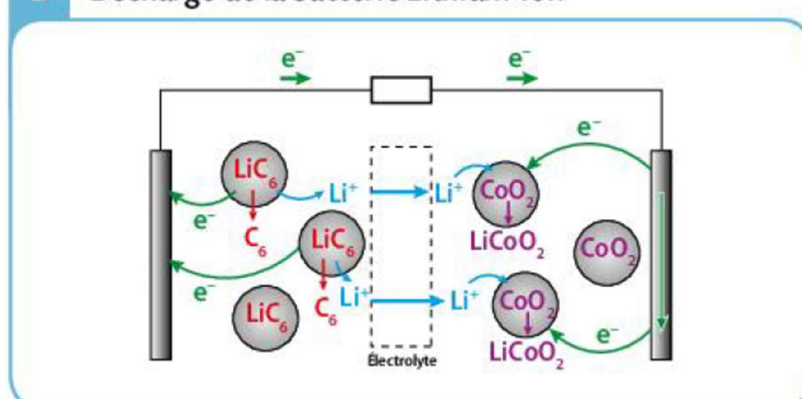
Exercice 5 : Rôle d'une batterie lithium-ion

Les véhicules hybrides sont équipés d'un moteur thermique associé à un moteur électrique. Ceux dotés de la technologie « mild hybrid » récupèrent de l'énergie lors des phases de freinage. Cette énergie est convertie, puis stockée dans des batteries Lithium-ion.

A Un mode de fonctionnement



B Décharge de la batterie Lithium-ion



1. a. Associer le schéma du doc. **A** à un des modes de fonctionnement du véhicule hybride : *propulsion électrique* ; *charge de la batterie* ; *assistance électrique* ; *freinage régénératif*.

b. Schématiser les trois autres modes de fonctionnement en précisant le(s) type(s) de conversion d'énergie se produisant.

2. Expliquer pourquoi la voiture hybride consomme moins de carburant qu'une voiture à moteur thermique.

3. Le mécanisme de décharge de la batterie est représenté sur le dessin **B**. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu lors de la décharge de la batterie.

4. En déduire l'équation de la réaction ayant lieu lors de la charge de la batterie.

5. Expliquer l'intérêt environnemental et rechercher les limites que peut présenter ce type de batterie dans l'automobile.