

Leçon N°10: Transformations forcées - L'électrolyse

I Transformation Spontanées dans une pile :

I.1 Transformation spontanée entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse :

On mélange dans un tube à essai la tornure de cuivre ($Cu_{(s)}$) et une solution de dibrome $Br_{2(aq)}$ de concentration $10^{-2} mol/L$.

La solution initiale est rouge-orange (couleur du dibrome en solution).

On constate:

- la disparition de la coloration du dibrome $Br_{2(aq)}$.
- la disparition du métal cuivre .
- la solution se colore progressivement en bleu (cette coloration est due à l'apparition des ions Cu^{2+}).
- Une réaction d'oxydo-réduction s'est produite spontanément entre $Cu_{(s)}$ et $Br_{2(aq)}$ avec formation des ions $Cu_{(aq)}^{2+}$ et $Br_{(aq)}^-$.

- Equation de la réaction : $Cu_{(s)} + Br_{2(aq)} \xrightleftharpoons[2]{1} Cu_{(aq)}^{2+} + 2 Br_{(aq)}^-$

la constante d'équilibre associée à $25^\circ C$ est $K = 1,2 \cdot 10^{25}$

- On a : $Q_{r,i} = \frac{[Br^-]_i^2 [Cu^{2+}]_i}{[Br_2]_i} = 0$ donc $Q_{r,i} < K$ La réaction est spontanée dans le sens direct.
- On a : $K \gg 10^4$ donc cette réaction spontanée est totale dans le sens direct.

Que se passera t-il si on mélange initialement les ions Cu^{2+} et les ions Br^- ?

La réaction qui peut se produire : $Cu_{(aq)}^{2+} + 2 Br_{(aq)}^- \xrightleftharpoons[2]{1} Cu_{(s)} + Br_{2(aq)}$ sa constante d'équilibre

$$K' = \frac{1}{K} = 8,3 \cdot 10^{-26} \simeq 0$$

On a : $Q_{r,i} = \frac{[Br_2]_i}{[Br^-]_i^2 [Cu^{2+}]_i} = 0$ donc $Q_{r,i} = K'$ La réaction est ne peut pas évoluer spontanément dans le sens direct.

Pour obliger cette réaction à évoluer dans le sens direct on doit amener de l'énergie électrique au système contenant les ion Cu^{2+} et les ions Br^- , donc on doit réaliser l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre qui est une transformation forcée.

I.2 Transformations forcées

I.2.1 Définition

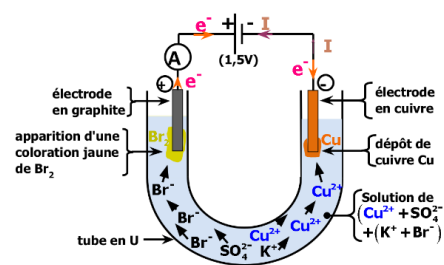
Une transformation forcée est une transformation qui se déroule dans le sens opposée à l'évolution spontanée. L'électrolyse est un exemple d'une transformation forcée.

I.3 Exemple d'une transformation forcée : électrolyse d'une solution de bromure de cuivre ($Cu^{2+} + 2Br^-$)

On remplit un tube en U avec une solution de bromure de cuivre ($Cu^{2+} + 2Br^{-}$) et on réalise le montage suivant en utilisant deux électrodes de graphite.

Pour une tension supérieure à 1,2V on constate la formation d'un dépôt de cuivre sur la cathode et formation du dibrome Br_2 au voisinage de l'anode.

L'électrode liée au pôle positif du générateur s'appelle l'anode et celle liée au pôle négatif s'appelle la cathode.



L'électrode	L'anode	La cathode
Cas de la pile	Pôle négatif	Pôle positif
Cas de l'électrolyse	Pôle positif	Pôle négatif

I.4 Interprétation:

Pendant l'électrolyse, le courant électrique passe de l'anode (pôle positif) vers la cathode (pôle négatif) et les électrons circulent dans le sens contraire.

- Au voisinage de l'anode se produit l'oxydation des ions Br^{-} selon la demi-équation suivante:

$$2Br^{-} \rightleftharpoons Br_2 + 2e^{-}$$
- Au voisinage de la cathode se produit la réduction des ions Cu^{2+} selon la demi-équation suivante:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$$
- Bilan de l'électrolyse $Cu^{2+} + 2Br^{-} \rightleftharpoons Cu + Br_2$ qui est l'inverse de la réaction précédente.
- Conclusion: L'expérience montre que si le générateur fournit l'énergie nécessaire, le système peut évoluer dans le sens contraire de celui de la transformation spontanée : cette transformation forcée s'appelle l'électrolyse.

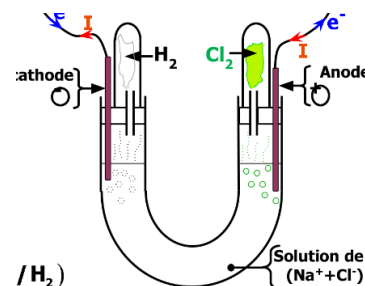
I.5 Exemples d'électrolyses

I.6 Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium:

I.6.1 Expérience:

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ($Na^{+} + Cl^{-}$).

L'expérience montre qu'il y'a dégagement du dichlore Cl_2 au voisinage de l'anode et dégagement du dihydrogène H_2 et formation des ions hydroxydes HO^{-} au voisinage de la cathode.



I.6.2 Interprétation:

Les espèces chimiques qui existent dans la solution sont : H_2O , Cl^{-} , Na^{+} , plus le graphite (qui ne réagit pas) et ses espèces appartiennent aux couples suivants : Cl_2/Cl^{-} , Na^{+}/Na , H_2O/H_2 et O_2/H_2O

1. **Au voisinage de l'anode** : il y'a oxydation : (C'est le réducteur qui subit l'oxydation)

Parmi les espèces présentes dans l'électrolyseur on a deux réducteurs H_2O et Cl^{-} appartenant aux couples Cl_2/Cl^{-} et O_2/H_2O

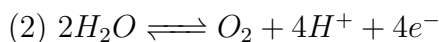
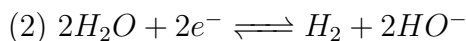
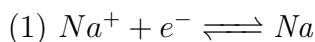
Les oxydations susceptibles de se produire au voisinage de l'anode sont:

- (1) $2Cl^{-} \rightleftharpoons Cl_{2(g)} + 2e^{-}$
- (2) $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$

2. **Au voisinage de la cathode** : il y'a réduction : (C'est l'oxydant qui subit la réduction)

Parmi les espèces présentes dans l'électrolyseur on a deux oxydant H_2O et Na^{+} appartenant aux couples : H_2O/H_2 et Na^{+}/Na

Les oxydations susceptibles de se produire au voisinage de la cathode sont:



3. Expérimentalement, on obtient dégagement du dichlore au voisinage l'anode et dégagement du dihydrogène au voisinage de la cathode.

Donc les réactions qui se produisent effectivement sont:



Conclusion:

1. En général dans l'électrolyse, à partir du sens du courant électrique on identifie l'anode et la cathode.
2. 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),
3. Enfin l'analyse des produits formés permet de connaître les demi-réactions qui se produisent effectivement à chaque électrode.

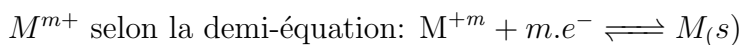
I.7 Électrolyse à anode soluble:

I.7.1 Intérêt de l'électrolyse à anode soluble:

On rencontre ce type d'électrolyse si l'anode est constituée d'un métal M et la solution électrolytique contient les ions M^{m+} de ce même métal (qui constitue l'anode).

1. Le métal de l'anode s'oxyde selon la demi-équation : $M(s) \rightleftharpoons M^{+m} + m.e^-$

2. Le métal M se dépose sur la cathode par réduction des ions



Le bilan de la réaction est nul et cette électrolyse commence à partir de 0V. L'intérêt de cette électrolyse est le transfert du métal de l'anode vers la cathode (On l'utilise pour la réalisation de dépôt de métal sur un support métallique ou pour la purification des métaux).

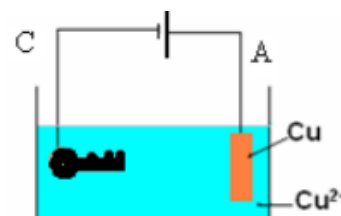
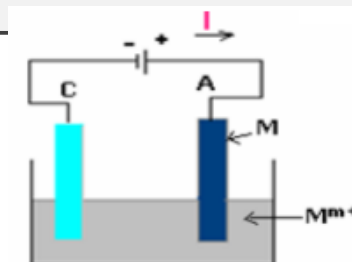
Chaque fois qu'un atome du métal M disparaît à l'anode, il se forme un atome du métal M sur la cathode : la masse du métal déposée sur la cathode est égale à celle perdue par l'anode. Chaque fois qu'un ion M^{m+} disparaît à la cathode, il se forme un ion M^{m+} à l'anode ,le nombre d'ions M^{m+} reste constant dans la solution qui de ce fait la solution conserve sa teinte.

I.7.2 Exemple d'électrolyse à anode soluble:

utilisant une anode en cuivre Cu (la cathode est une clef en fer Fe) .

On obtient un dépôt de cuivre sur la clef. et on constate la diminution de l'anode. C'est une électrolyse à anode soluble.

bilan de l'électrolyse : transfert du cuivre de l'anode vers la cathode.



II Applications de l'électrolyse

Malgré le coût élevé de l'énergie électrique consommée ,l'électrolyse a de nombreuses applications industrielles comme:

1. La préparation et la purification de nombreux métaux comme l'aluminium,le zinc,le cuivre, l'argent et d'aures métaux.
2. La préparation d'eau oxygénée ou du dichlore ou du dihydrogène,...
3. La protection avec une couche d'or ou d'argent ou par d'autres métaux qui se dépose à la surface de divers objets pour améliorer leurs aspects.
4. La recharge des accumulateurs des voitures ou de téléphone sont des applications courantes de l'électrolyse. Un accumulateur peut fonctionner spontanément comme générateur (tout en jouant le role d'une pile) et aussi en sens inverse pour se recharger , car quand on le branche aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse il se charge. Prenons comme exemple l'accumulateur de plomb (batterie d'automobile). :il est constitué de deux électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.

La force électromotrice est de l'ordre de 2V , dans une batterie de voiture elle est égale à 12 V car on en associe six en serie.