

L'évolution forcée d'un système chimique

Cours

Sommaire

I Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur

A Le dispositif expérimental

B La réaction électrochimique forcée

II La relation entre les quantités de matière et l'électricité transférée

A La quantité d'électricité transférée

B Les quantités de matière des produits formés

III Le stockage et la conversion d'énergie chimique

A Les dispositifs mobilisant des conversions et des stockages d'énergie chimique

B Les enjeux sociétaux du stockage et de la conversion de l'énergie chimique

I Le principe de fonctionnement d'un électrolyseur

Un électrolyseur est un récepteur électrique où le passage forcé d'un courant dans une solution permet de réaliser une transformation chimique non spontanée.

A Le dispositif expérimental

Un électrolyseur est constitué d'une cuve contenant la solution où l'on trouve les réactifs de la transformation chimique que l'on veut forcer et dans laquelle plongent deux électrodes reliées à un générateur électrique.

DÉFINITION

Électrolyseur

Un **électrolyseur** est un dispositif qui convertit l'énergie électrique en énergie chimique. Le passage d'un courant électrique dans la solution contenue dans la cuve de l'électrolyseur permet de forcer le déroulement d'une réaction chimique non spontanée. Le courant est imposé par un générateur électrique.

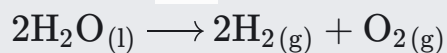
EXEMPLE

L'énergie électrique qu'apporte un générateur électrique à un électrolyseur permet l'électrolyse de l'eau.

L'électrolyse de l'eau est une réaction chimique non spontanée qui dissocie l'eau en dihydrogène H_2 et



dioxygène O_2 :

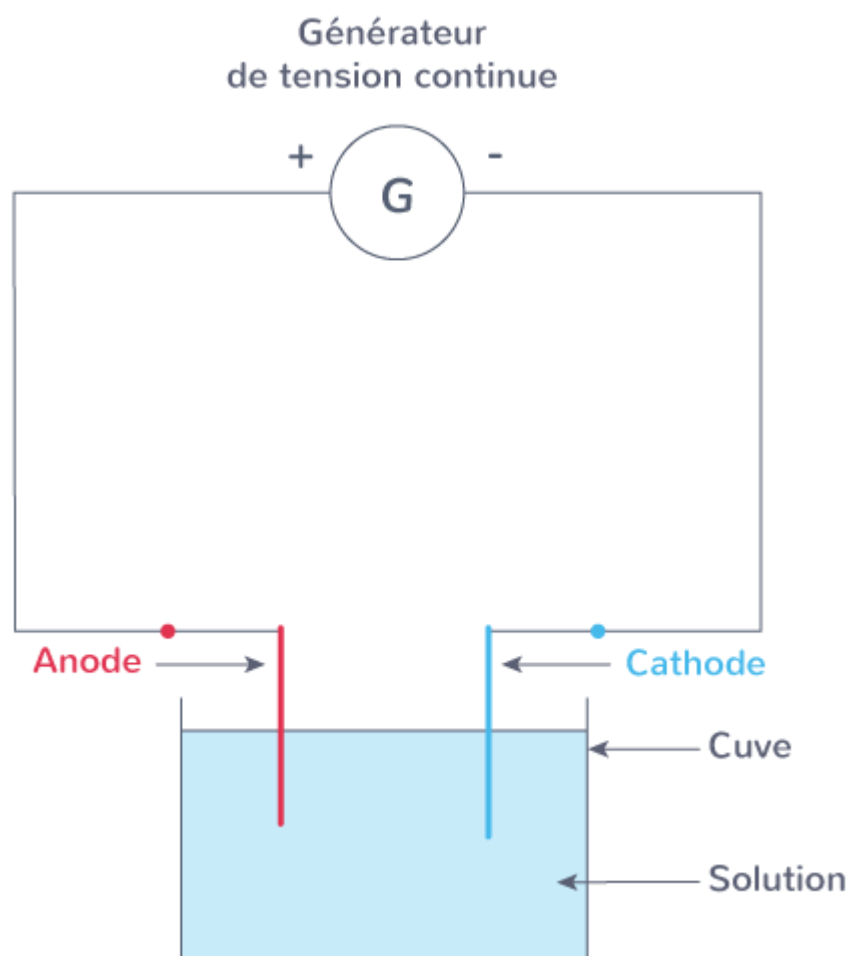


PROPRIÉTÉ

Le dispositif expérimental d'un électrolyseur comprend :

- une cuve contenant une solution dans laquelle la réaction chimique va avoir lieu ;
- deux électrodes, immergées dans la solution et branchées sur un générateur de tension continue. L'anode est reliée à la borne positive du générateur et la cathode à sa borne négative.

EXEMPLE



Dispositif d'un électrolyseur

B La réaction électrochimique forcée

Dans un électrolyseur, l'électrode qui reçoit les électrons est la cathode, siège d'une réduction, et celle qui libère des électrons est l'anode, siège d'une oxydation.

DÉFINITION

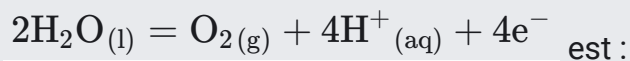
Réaction électrochimique forcée

La réaction électrochimique forcée nécessite l'apport d'énergie électrique par un générateur. Le bilan des réactions de réduction et d'oxydation qui se déroulent au niveau de chaque électrode est une réaction

d'oxydoréduction. Cette réaction d'oxydoréduction est forcée, car elle ne peut pas se faire spontanément.

EXEMPLE

Lors de l'électrolyse de l'eau, le bilan de la réduction $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ et de l'oxydation

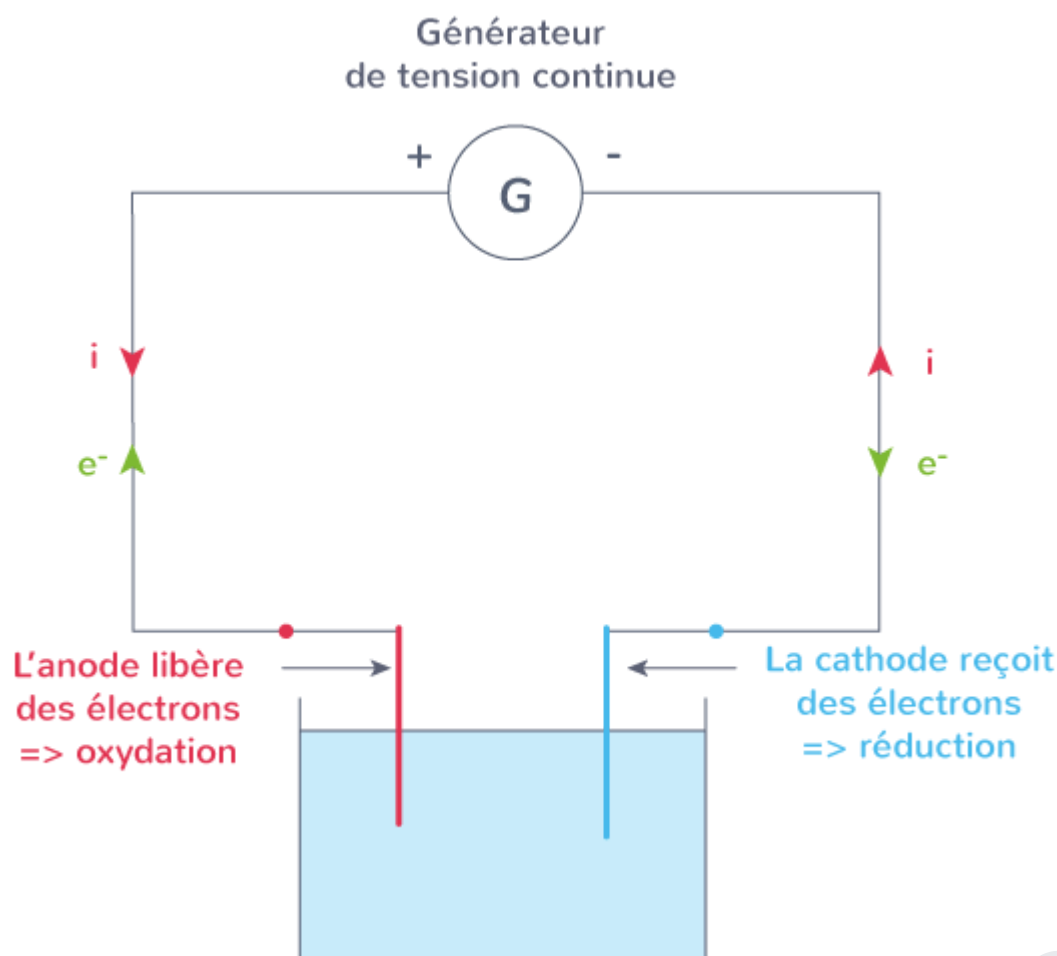


Cette réaction ne peut pas se faire spontanément. Lors de l'électrolyse de l'eau, elle est possible grâce à l'apport en énergie électrique venant du générateur, cette réaction est forcée.

PROPRIÉTÉ

Dans un électrolyseur, le passage du courant imposé par le générateur correspond à un déplacement d'électrons. Ce déplacement d'électrons provoque une oxydation et une réduction au niveau des électrodes :

- La **cathode** est reliée à la borne négative du générateur, elle reçoit donc des électrons et est le siège d'une **réduction** ;
- L'**anode** est reliée à la borne positive du générateur, elle libère donc des électrons et est le siège d'une **oxydation**.

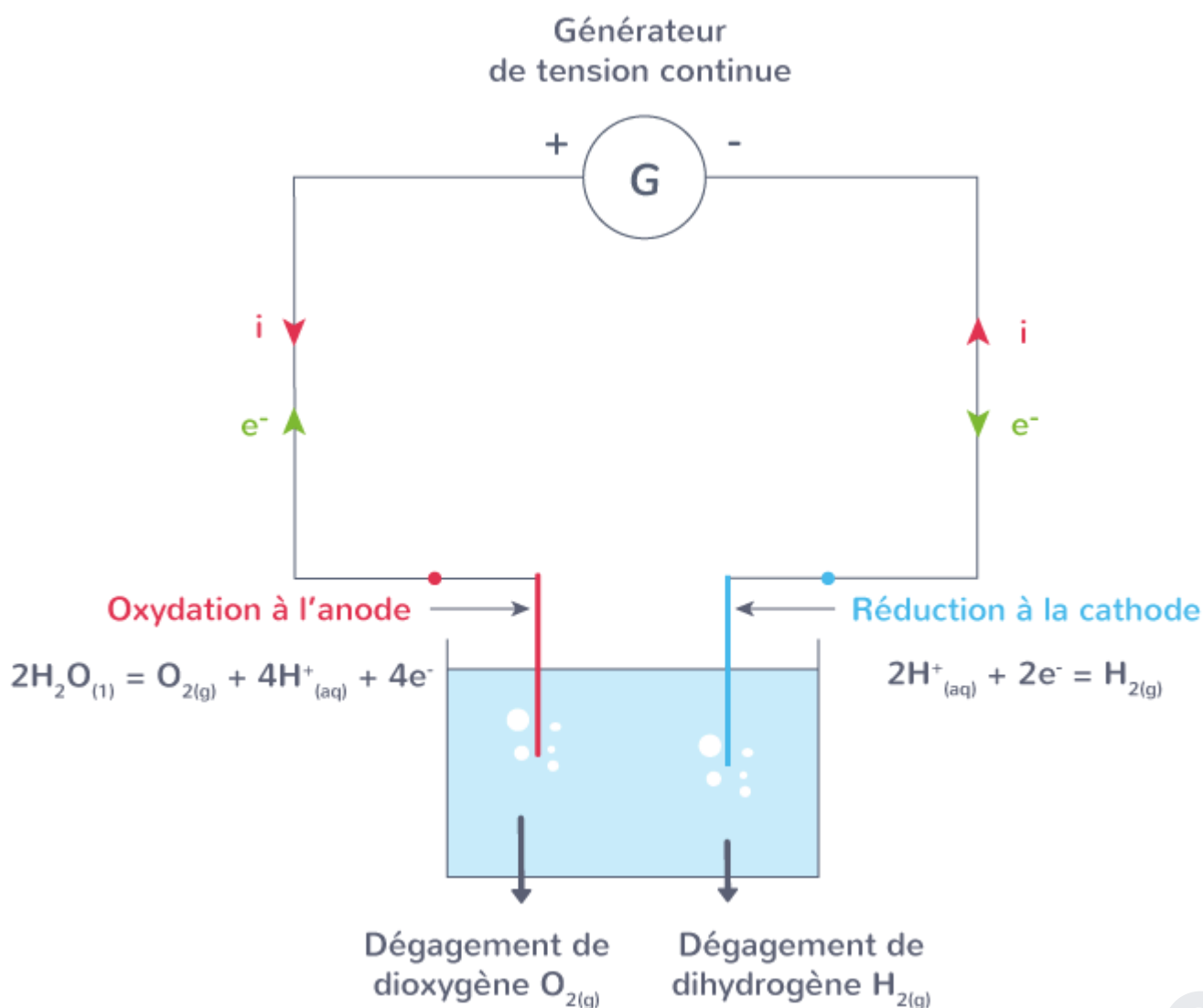


Nature des réactions aux électrodes

EXEMPLE

Lors de l'électrolyse de l'eau, les couples concernés sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

- La cathode est le siège de la réduction des ions hydrogène, selon la demi-équation électronique :
$$2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$$
- L'anode est le siège de l'oxydation de l'eau, selon la demi-équation électronique :
$$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$$



Réactions lors de l'électrolyse de l'eau

II La relation entre les quantités de matière et l'électricité transférée

Lors du fonctionnement d'un électrolyseur, la quantité d'électricité transférée permet de déterminer les quantités de matière des produits formés.

A La quantité d'électricité transférée

Lors du fonctionnement d'un électrolyseur, la quantité d'électricité transférée est le produit de l'intensité du courant électrique et de la durée de circulation des électrons.

FORMULE

Relation entre la quantité d'électricité transférée, l'intensité et la durée de l'électrolyse

La quantité d'électricité transférée par l'électrolyseur pendant son fonctionnement est notée Q_E et s'exprime en coulombs (C). Elle est égale au produit de l'intensité du courant électrique I et de la durée son fonctionnement Δt :

$$Q_{E(C)} = I_{(A)} \times \Delta t_{(s)}$$

EXEMPLE

La quantité d'électricité transférée par un électrolyseur traversé par une intensité de 50 mA et fonctionnant pendant 15 minutes est :

$$Q_{E(C)} = I_{(A)} \times \Delta t_{(s)}$$

$$Q_E = 50 \times 10^{-3} \times (15 \times 60)$$

$$Q_E = 45 \text{ C}$$

B Les quantités de matière des produits formés

La quantité d'électricité transférée lors du fonctionnement d'un électrolyseur est liée à la quantité de matière des électrons ayant été échangées. Il est donc possible de déterminer les quantités de matière des produits qui ont été formés par échange d'électrons.

FORMULE

Relation entre la quantité d'électricité transférée et la quantité de matière d'électrons transférés

La quantité d'électricité Q_E transférée par l'électrolyseur pendant son fonctionnement est proportionnelle à la quantité de matière d'électrons transférés n_{e^-} (en mol).

$$Q_{E(C)} = n_{e^-(\text{mol})} \times \mathcal{F}_{(\text{C.mol}^{-1})}$$

\mathcal{F} est la constante de Faraday qui correspond à la charge électrique d'une mole d'électrons :

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

EXEMPLE

On a :

$$Q_{E(C)} = n_{e^-(\text{mol})} \times \mathcal{F}_{(\text{C.mol}^{-1})}$$

Donc :

$$n_{e^-(\text{mol})} = \frac{Q_{E(C)}}{\mathcal{F}_{(\text{C.mol}^{-1})}}$$

Ainsi, la quantité de matière d'électrons transférée lors d'une électrolyse pendant laquelle une quantité d'électricité de 45 C a circulé est :

$$n_{e^-} = \frac{45}{96\,500}$$

$$n_{e^-} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

FORMULE

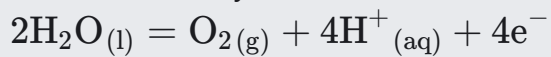
Relation entre la quantité de matière d'électrons transférés et celles des autres espèces chimiques

Pour une demi-équation électronique du type : $\alpha A + ne^- = \beta B$, la quantité de matière d'électrons transférés est liée à celles des autres espèces chimiques par la relation suivante :

$$\frac{n_{e^-}}{x} = \frac{n_A}{\alpha} = \frac{n_B}{\beta}$$

EXEMPLE

Lors de l'électrolyse de l'eau, l'anode est le siège de l'oxydation suivante :



La quantité de matière de dioxygène formé peut être exprimée à partir de la quantité de matière d'électrons transférés :

$$\frac{n_{e^-}}{4} = \frac{n_{\text{O}_2}}{1}$$

D'où :

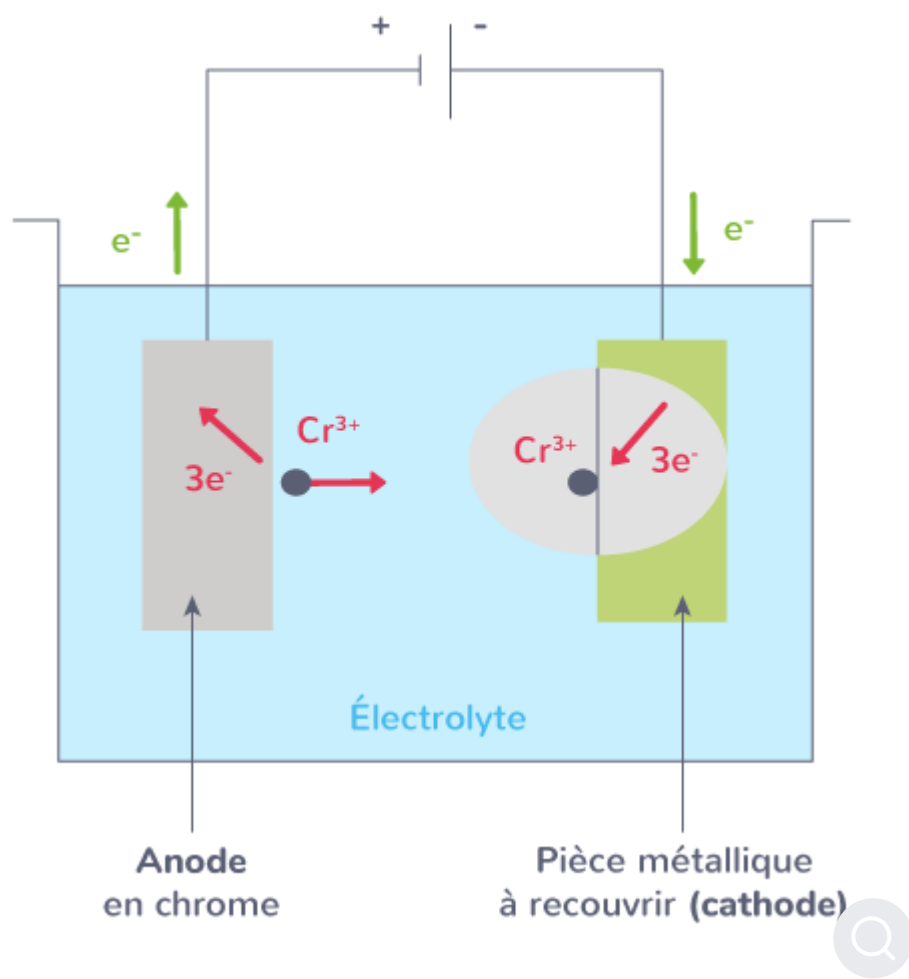
$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{e^-}}{4}$$

PROPRIÉTÉ

En utilisant les deux expressions de la quantité d'électricité Q_E , on détermine la quantité de matière d'un produit formé par électrolyse.

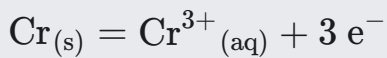
EXEMPLE

Il est possible de réaliser un dépôt de chrome sur une pièce métallique à l'aide d'une électrolyse :

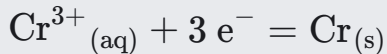


Dépôt électrolytique de chrome

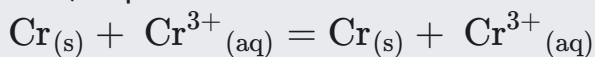
L'anode est un bloc de chrome, siège de l'oxydation de demi-équation :



La cathode est la pièce métallique à recouvrir, siège de la réduction de demi-équation :



Ainsi, l'équation de la réaction est :



Il est possible de déterminer la masse de chrome qui se dépose à partir de l'intensité I et de la durée de l'électrolyse Δt .

La quantité d'électricité échangée a pour expressions :

- $Q_E (C) = I_{(A)} \times \Delta t_{(s)}$
- $Q_E (C) = n_{e^{-} (mol)} \times \mathcal{F}_{(C.mol^{-1})}$

Donc, la quantité de matière d'électrons ayant été transférés est :

$$n_{e^{-} (mol)} = \frac{I_{(A)} \times \Delta t_{(s)}}{\mathcal{F}_{(C.mol^{-1})}}$$

D'après la demi-équation électronique de la réduction, les quantités de matière d'électrons et de chrome sont liées par la relation suivante :

$$\frac{n_{e^{-} (mol)}}{3} = \frac{n_{Cr (mol)}}{1}$$

D'où la quantité de matière de chrome formée :

$$n_{\text{Cr (mol)}} = \frac{n_{e^- \text{ (mol)}}}{3}$$

$$n_{\text{Cr (mol)}} = \frac{I_{\text{(A)}} \times \Delta t_{\text{(s)}}}{3 \times \mathcal{F}_{\text{(C.mol}^{-1})}}$$

Ainsi, la masse de chrome formée est :

$$m_{\text{Cr (g)}} = n_{\text{Cr (mol)}} \times M_{\text{Cr (g.mol}^{-1})}$$

$$m_{\text{Cr (g)}} = \frac{I_{\text{(A)}} \times \Delta t_{\text{(s)}}}{3 \times \mathcal{F}_{\text{(C.mol}^{-1})}} \times M_{\text{Cr (g.mol}^{-1})}$$

Si la durée de l'électrolyse est $\Delta t = 40 \text{ min}$, l'intensité est $I = 4,7 \text{ A}$ et sachant que la masse molaire du chrome est v , alors la **masse de chrome formée** est :

$$m_{\text{Cr}} = \frac{4,7 \times (40 \times 60)}{3 \times 96\,500} \times 52,0$$

$$m_{\text{Cr}} = 2,0 \text{ g}$$

III Le stockage et la conversion d'énergie chimique

Certains dispositifs stockent l'énergie chimique. Cette énergie peut ensuite être convertie sous une autre forme par une transformation chimique. Ces dispositifs présentent un enjeu sociétal majeur dans le stockage et la conversion de l'énergie.

A Les dispositifs mobilisant des conversions et des stockages d'énergie chimique

Les piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens sont des dispositifs qui stockent de l'énergie chimique en contenant les réactifs d'une réaction d'oxydoréduction. Cette énergie peut ensuite être convertie sous une autre forme lorsque la réaction d'oxydoréduction a lieu.

Certains dispositifs stockent, de manière isolée, les réactifs d'une réaction d'oxydoréduction. Lorsque ces réactifs sont mis en contact, directement ou par l'intermédiaire d'un conducteur, la réaction qui a lieu libère de l'énergie. On dit que ces dispositifs stockent de l'énergie chimique. Lorsque la réaction d'oxydoréduction a lieu, l'énergie chimique est convertie en une autre forme d'énergie, souvent électrique.

EXEMPLE

- Les piles contiennent un oxydant et un réducteur qui réagissent ensemble quand elle est dans un circuit. L'énergie chimique est alors convertie en énergie électrique.
- Les accumulateurs, ou batteries, exploitent une réaction d'oxydoréduction réversible. Leur décharge est similaire au fonctionnement d'une pile, mais il est aussi possible de convertir l'énergie électrique (provenant d'une source extérieure) en énergie chimique en régénérant les réactifs de la réaction d'oxydoréduction.
- Les organismes chlorophylliens captent l'énergie lumineuse et l'utilisent pour produire une espèce réductrice (le NADPH) et une espèce oxydante (l'ATP). En l'absence de lumière, ce sont ces deux espèces qui fournissent de l'énergie à l'organisme.

B Les enjeux sociétaux du stockage et de la conversion de l'énergie chimique

Le stockage et la conversion de l'énergie chimique est un grand enjeu de notre société. Afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre, il faut notamment augmenter l'efficacité des batteries électrochimiques et améliorer leur possibilité de recyclage. De plus, l'énergie chimique rend possible le stockage d'énergies qui peuvent être issues de ressources renouvelables.

Améliorer l'efficacité et le recyclage des batteries électrochimiques sont des enjeux aujourd'hui. Leur utilisation dans des véhicules à moteurs électriques permet de réduire les émissions du dioxyde de carbone. Il est important de limiter les émissions de ce gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement climatique de la planète.

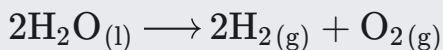
EXEMPLE

Récupérer les métaux permet notamment de diminuer le coût de recyclage des batteries et l'émission de gaz à effet de serre. La valeur des métaux tels que les terres rares (La , Ce , Nd , Pr), le cobalt, le nickel, le cuivre, l'aluminium, le manganèse, compense une partie du coût de collecte et de traitement des batteries. Cela permet de limiter l'extraction, extrêmement polluante, de nouveaux métaux et de diminuer les émissions liées au transport sur de longues distances, car les mines se trouvent essentiellement en Asie.

L'énergie chimique peut être utilisée comme mode de stockage d'autres énergies. Notamment pour les énergies renouvelables qui sont généralement produites par intermittence : l'énergie solaire nécessite de l'ensoleillement, l'énergie éolienne du vent, etc.

EXEMPLE

L'énergie électrique produite par des sources renouvelables peut servir à réaliser l'électrolyse de l'eau dont l'équation de réaction est :



Il est alors possible de stocker le dihydrogène H_2 produit dans des réservoirs. Ainsi, le dihydrogène peut être utilisé, à la demande, dans une pile à combustible pour produire de l'énergie électrique. Dans ce dispositif, le dihydrogène H_2 et le dioxygène O_2 (présent dans l'air) réagissent selon la réaction de synthèse de l'eau. Cette réaction est l'inverse de celle de l'électrolyse et elle produit de l'énergie électrique avec un bon rendement :

