

TRANSFORMATIONS FORCÉES - L'ELECTROLYSE.

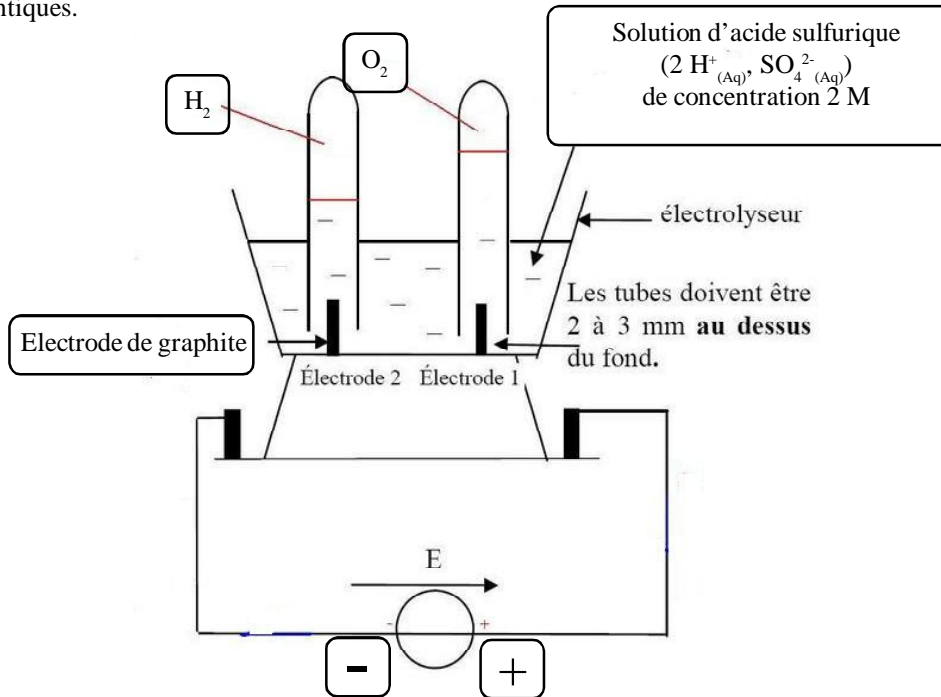
Nous avons vu au chapitre précédent, l'évolution spontanée de divers systèmes chimiques. Cela nous a conduit à une application pratique: les piles, dans lesquelles l'évolution spontanée d'une réaction chimique se traduit par un transfert d'électrons et donc l'apparition d'un courant électrique.

Mais comment forcer un système chimique qui n'évolue pas spontanément ? A l'inverse d'une pile, que se passe-t-il lorsqu'on fournit de l'énergie électrique à un système qui ne peut évoluer spontanément ?

1. APPROCHE EXPERIMENTALE.

Dispositif.

On réalise le montage suivant: On place dans une cuve à électrolyse, une solution d'acide sulfurique. Au fond de la cuve, deux électrodes en graphite peuvent être reliées aux bornes d'un générateur extérieur. Le sens de branchement n'a aucune importance, les deux électrodes sont identiques.



Observations.

- En l'absence de courant imposé par le générateur (en position off), aucune réaction ne semble avoir lieu dans la cuve.
- Dès qu'on applique une tension de 6 V (générateur en marche), on observe des dégagements gazeux aux deux électrodes: il y a donc une réaction chimique.

Approche théorique.

Les espèces présentes sont l'eau H_2O , les ions sulfate SO_4^{2-} , les ions H^+ .

Les couples susceptibles d'être mis en jeu sont : H^+ / H_2 $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ O_2 / H_2O H_2O / H_2

- A la cathode, une réduction se produit, un oxydant présent peut réagir: H^+ et H_2O sont les oxydants présents.

Les deux demi-équations susceptibles de se faire sont donc:

- Pour le couple H^+ / H_2 $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_{2(g)}$
- Pour le couple H_2O / H_2 $2 H_2O + 2 e^- = H_{2(g)} + 2 OH^-$

Dans les deux cas, un dégagement gazeux H_2 est observé.

- A l'anode, une oxydation se produit, un réducteur présent peut réagir: SO_4^{2-} et H_2O sont les réducteurs présents.

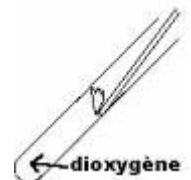
Les deux demi-équations susceptibles de se faire sont donc:

- Pour le couple $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$ $2 SO_4^{2-(aq)} = 2 e^- + S_2O_8^{2-(aq)}$
- Pour le couple O_2 / H_2O $2 H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$

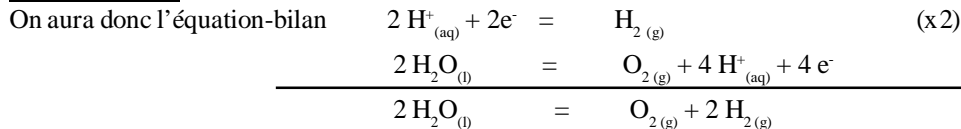
L'expérience montre un dégagement gazeux, c'est donc la 2^{ème} oxydation qui a lieu.

Vérification expérimentale de la nature des deux gaz.

- On présente à l'entrée du tube qui a recueilli le gaz produit à la cathode, une allumette allumée. On obtient une légère détonation, preuve que le gaz recueilli est bien du dihydrogène. Des deux demi-équations on retiendra la première $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- = H_{2(g)}$
- On introduit dans le tube qui a recueilli le gaz produit à l'anode, une bûchette légèrement éteinte. La bûchette se remet à brûler vivement, preuve que le gaz recueilli est bien du dioxygène. Des deux demi-équations on retiendra la seconde $2 H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4 H^+_{(aq)} + 4 e^-$



Equation-bilan



La décomposition de l'eau en dihydrogène et dioxygène dans les conditions normales de température et de pression n'est pas favorisée thermodynamiquement. C'est une réaction chimique non spontanée.

Conclusion

Le générateur impose le sens du courant dans le circuit. Il se produit des réactions chimiques au niveau des électrodes.

- À la cathode, il se produit une réaction qui consomme des électrons, c'est une réduction (comme pour les piles)
- À l'anode, il se produit une réaction qui cède des électrons : une oxydation (comme pour les piles)

Mais:

- La cathode de l'électrolyseur est reliée à la borne - du générateur extérieur.
- L'anode de l'électrolyseur est reliée à la borne + du générateur extérieur.

Si on enlève le générateur, il ne se produit aucune réaction chimique. Le générateur apporte l'énergie nécessaire à la réaction chimique: l'électrolyseur est le siège d'une réaction chimique forcée (contrairement aux piles qui sont le siège de réaction chimique spontanée)

2. LES APPLICATIONS.

Les applications industrielles de l'électrolyse sont nombreuses:

- Stockage et la conversion de l'énergie

Les Piles et accumulateur électrique sont des générateurs électrochimiques. Les accumulateurs se distinguent des piles par le fait qu'ils sont électriquement rechargeables (Les piles fournissent la quantité d'électricité prévue à leur fabrication (aucune charge, ni préparation n'est nécessaire avant utilisation).

Leur domaine est en pleine expansion.

- Dans des applications de type « grand public » comme les batteries pour les téléphones portables.
- Dans les applications professionnelles, les plus courantes sont les batteries au Plomb, elles assurent le rôle de source d'énergie auxiliaire des véhicules automobiles permettant entre autres, leur mise en route.
- D'autres types d'accumulateurs, plus sophistiquées, commencent à jouer un grand rôle dans les véhicules hybrides; ils stockent l'énergie récupérée par l'intermédiaire de générateurs lors des freinages et, la restituent avec des moteurs électrique lors des phases d'accélération.
- D'autre part, de nombreuses recherches sont aujourd'hui effectuées dans le domaine des piles à combustible afin d'équiper ces mêmes véhicules. Ceci bien que la ressource en hydrogène propre soit encore hypothétique.

- Électrosynthèse.

L'électrosynthèse (étant généralement plus facilement contrôlables et sélectifs que la voie thermique classique), permet de fabriquer des matières premières importantes: l'aluminium (env. 24 Mtonnes/an), le dichlore (utilisation dans le PVC, le blanchiment du papier) et la soude (env. 40 Mtonnes/an). On produit également en quantité moindre du difluor, du lithium, du sodium, du magnésium et du dihydrogène.

On rangera dans la même catégorie la purification de certains métaux par électroaffinage (notamment le cuivre, le zinc et l'aluminium).

- Traitement de surface et corrosion.

Les traitements de surface par voie électrochimique sont nombreux car l'électrochimie permet de bien contrôler la nature et la qualité du dépôt. Ce dépôt de métal (nickel, zinc, or...) de quelques micromètres d'épaisseur (1 à 10 micromètres) joue un rôle esthétique ou de protection contre la corrosion. Les méthodes électrochimiques peuvent aussi servir à la restauration d'objets anciens.

- Méthodes d'analyse et de mesure.

Du fait de leur faible coût, on utilise de plus en plus de capteurs électrochimiques. Le plus simple d'entre eux est l'électrode à pH. Le plus utilisé est le capteur à dioxygène, notamment pour l'analyse des gaz de combustion. Les capteurs électrochimiques ont aussi de nombreuses applications dans le domaine biomédical ou pour l'analyse de la pollution.

L'appareil de mesure le plus utile à l'électrochimie s'appelle le potentiostat ou galvanostat.

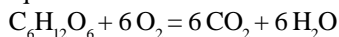
- Environnement et biologie

Dans ce domaine en forte expansion, les techniques électrochimiques permettent la séparation (électrodialyse), la récupération, la concentration ou la destruction de certains éléments. Un exemple type d'application est le dessalement des eaux saumâtres par électrodialyse.

3. UN PARALLELE AVEC LE MONDE VEGETAL.

□ Transformation spontanée accompagnant la respiration :

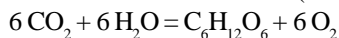
C'est un processus biologique complexe au cours duquel de nombreuses transformations spontanées ont lieu.



C'est une réaction spontanée dans le sens direct. Elle est exothermique et contribue, notamment, à maintenir la température du corps humain au voisinage de 37 °C.

□ Transformation forcée accompagnant la synthèse chlorophyllienne :

Les végétaux «chlorophylliens» permettent de réaliser la transformation forcée (de la droite vers la gauche) de la réaction précédente :



L'énergie nécessaire à cette transformation endoénergétique est apportée par la lumière solaire.

Ce couplage spontané / forcé observé en sciences de la vie est naturellement à rapprocher de celui observée lorsqu'une pile électrochimique est utilisée pour recharger un accumulateur de f.e.m plus faible.

4. BATTERIE ET CONDENSATEUR ?

Au départ, un condensateur fournit le même service qu'une batterie: il se comporte comme un réservoir, capable de stocker ou d'émettre une charge électrique sous la forme d'un courant. Mais la similarité s'arrête là. Batterie et condensateur sont en fait complémentaires. Concrètement, le principe du condensateur, découvert en 1745 est fort simple: lorsqu'elles sont soumises à une tension électrique, deux plaques métalliques séparées par un espace non-conducteur se mettent à capter les ions (particules chargées) dans une substance particulièrement riche appelée «électrolyte». Basé sur les forces électriques (qui font que chaque plaque-électrode attire els ions du signe opposé), le stockage de l'énergie dans le condensateur est un processus strictement physique. La charge électrique (et donc l'énergie) contenue dans le condensateur est accrue en agrandissant la surface des plaques et en les rapprochant au plus près.

Dans une batterie, l'électricité est au contraire fournie apr la réaction chimique ds ions de l'électrolyte avec le matériau de l'électrode. Le «temps» de la physique et celui de la chimie n'est pas comparable, les caractéristiques du condensateur et de la batterie sont très différentes, et plutôt à l'avantage du premier.

Ainsi, l'ultracondensateur se charge en quelques secondes ou minutes quand le chargement d'une batterie réclame plutôt des heures. La rapidité joue également à la décharge: un condensateur peut satisfaire rapidement de grosses demandes de puissance, alors qu'une batterie ne délivre son énergie chimique que sur une longue durée. En outre, les réactions dans la batterie se font moins bien à basse température (la chimie aime la chaleur), quand l'ultracondensateur fonctionne sans souci par les grands froids. Enfin, les réactions dans la batterie finissent par générer des sous-produits indésirables qui s'accumulent et limitent leur durée de vie à quelques centaines de cycles. Rien de tel avec le condensateur, qui ne s'use qu'après des centaines de milliers de recharges.

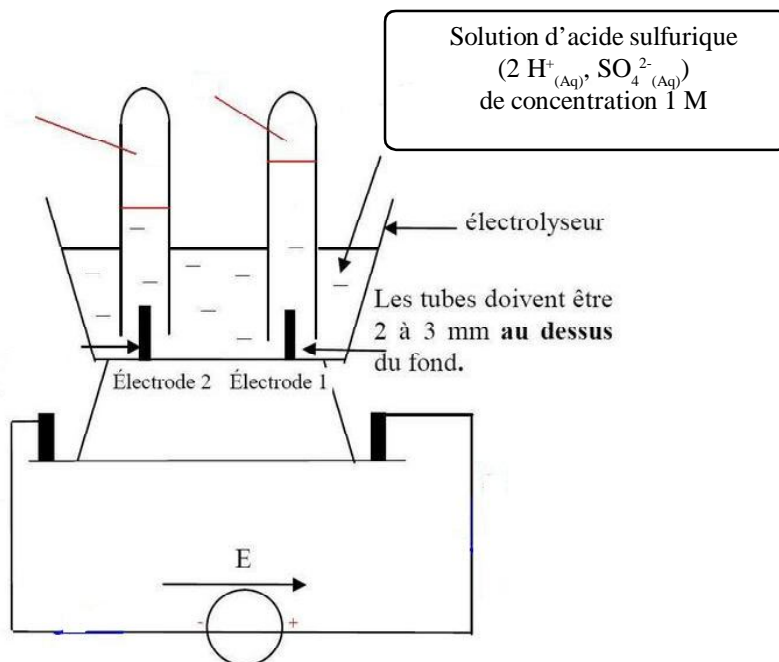
Autant de points forts, qui font que le condensateur est apprécié dans l'industrie automobile, notamment pour sa fiabilité et sa capacité à fournir de fortes puissances sur un délai bref (plusieurs kilowatts en quelques secondes), par exemple pour les directions assistées, la récupération de l'énergie de freinage ou même les sonos embarquées.

L'engouement des industriels a beau être réel, les ultracondensateurs n'en restent pas moins cantonnés au rôle de complément de la batterie. Car si la chimie ne possède qu'un seul atout, il est décisif: la capacité à stocker plus d'énergie. Les ultracondensateurs actuels affichent des densités de 5 à 6 wattheures/kg quand les batteries lithium-ion (lilon), actuellement les plus performantes, en proposent de 60 à 90. Mais la suprématie énergétique de la batterie n'est plus qu'une question d'années.

La suite de l'article dans le science & vie Novembre 2006 p 94.

5. RESOUDRE UN EXERCICE

On réalise le montage suivant:



On ajuste l'intensité à $I = 0,5A$. On fait fonctionner l'électrolyseur pendant $\Delta t = 5min$.

Données :

- ❑ les électrodes sont en platine (elles n'interviennent pas dans l'évolution du système).
- ❑ couples redox pouvant être mis en jeu : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$; $H^+_{(aq)}/H_{2(g)}$; $SO_4^{2-}_{(aq)}/SO_{2(g)}$; $S_2O_8^{2-}_{(aq)}/SO_4^{2-}_{(aq)}$
- ❑ constante des gaz parfaits: $R=8,32.U.S.I$ Faraday $F=96500C.mol^{-1}$.

1. Indiquer sur le schéma le sens du courant I et celui des électrons. Quelle est l'anode ? Quelle est la cathode ?
2. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes avant la transformation.
3. Ecrire toutes les demi-équations susceptibles de se produire à l'anode.
4. Ecrire toutes les demi-équations susceptibles de se produire à la cathode.
5. Les observations faites: 2 gaz formés aux électrodes. Quel est le nom de ces gaz?
6. Ecrire les équations des transformations faites à l'anode et à la cathode.
7. En déduire l'équation de la réaction qui modélise le fonctionnement de la pile.
8. Ecrire le tableau d'évolution du système. Montrer que $V_{H_2} = 2.V_{O_2}$.
9. Calculer la quantité d'électricité Q mise en jeu pendant la durée de fonctionnement $\Delta t = 5min$.
10. En déduire la quantité de matière $n_{(e)}$ d'électrons échangés lors de la transformation.
11. Exprimer la quantité d'électrons échangés en fonction de l'avancement x .
12. Exprimer le volume molaire des gaz V_m en fonction de $n_{(e)}$ et de V_{H_2} . En déduire le volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience. Conclure. ($V_{cathode} = 19mL$)
13. Retrouver la valeur de ce volume molaire en utilisant la loi des gaz parfaits et comparer la valeur obtenue précédemment.

COMMENT PESE-T-ON UN ATOME ?

Les premières mesures ont été réalisées au début du XXe siècle à l'aide d'une cuve à électrolyse. On verse dans de l'eau des sels d'un bleu outremer - ceux utilisés pour protéger les plantes des pucerons - appelés «sulfate de cuivre». En se dissolvant, ils libèrent des ions sulfate et des ions cuivre, c'est-à-dire des atomes de cuivre où il manque deux électrons.

Quand on fait passer un courant électrique dans le liquide, les ions cuivre se précipitent vers le pôle moins pour y récupérer des électrons. Aussitôt qu'ils en ont deux, ils se transforment en atomes de cuivre complets qui vont se déposer avec leurs copains sous la forme d'une poussière rouge orangée.

Il n'y a plus qu'à mesurer le nombre d'électrons injectés dans la sauce avec un ampèremètre. pour un courant de 2 ampères pendant vingt-cinq minutes, ça en fait 18×10^{21} ! Du coup, on doit avoir 9×10^{21} atomes de cuivre (la moitié) dans le dépôt. Comme il pèse au total 0,9 g, on en déduit que chaque atome de cuivre pèse ($0,9$ divisé par 9×10^{21}) à peu près 10^{-22} g !!

La batterie fait circuler les électrons dans le circuit.

L'ampèremètre mesure le débit d'électrons dans les câbles.

