

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. INVERSION DU SENS D'EVOLUTION D'UNE TRANSFORMATION.

1.1. MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE. D'UNE TRANSFORMATION SPONTANEE.

Dispositif.

On plonge des copeaux de cuivre Cu dans une solution aqueuse de dibrome Br₂, de couleur orangée

Observation.

La solution perd sa coloration orangée au profit d'une teinte verdâtre.

Interprétation.

On en déduit que d'une façon spontanée:

- du dibrome apparaît;
- des ions cuivre II se forment.

Les deux espèces chimiques introduites appartiennent aux couples d'oxydoréduction Br₂/Br⁻ et Cu²⁺/Cu dont les demi-équations associées sont: $\text{Br}_{2(\text{Aq})} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}_{(\text{Aq})}^-$ et $\text{Cu}_{(\text{S})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{S})}$

La réaction globale a pour équation: $\text{Br}_{2(\text{Aq})} + \text{Cu}_{(\text{S})} = 2 \text{Br}_{(\text{Aq})}^- + \text{Cu}_{(\text{Aq})}^{2+}$

D'après les observations, le sens d'évolution spontanée de cette réaction est le sens direct.

Par le calcul, la réaction précédente a comme constante d'équilibre $K = 5 \times 10^{24}$.

Dans l'état initial, le quotient de réaction est nul car $Q_{\text{ri}} = \frac{[\text{Br}_{(\text{Aq})}^-]^2 \times [\text{Cu}_{(\text{Aq})}^{2+}]}{[\text{Br}_{2(\text{Aq})}]} = 0$ car $[\text{Br}_{(\text{Aq})}^-] = [\text{Cu}_{(\text{Aq})}^{2+}] = 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donc $Q_{\text{ri}} < K$, le sens spontané de la transformation est bien le sens direct.

1.2. SENS OPPOSE A L'EVOLUTION SPONTANEE.

Dispositif.

On réalise le dispositif suivant:

- deux électrodes de carbone plongent dans une solution aqueuse de bromure de cuivre II contenue dans un tube en U;
- chacune de ces électrodes est reliée aux bornes d'un générateur de tension continue.

Observation.

L'électrode reliée à la borne négative du générateur se couvre d'un dépôt rougeâtre de cuivre métal.

La partie de la solution en contact de l'électrode reliée à la borne positive du générateur, initialement bleue, devient jaunâtre.

Test supplémentaire

Relever une partie de la solution jaunâtre obtenue et l'introduire dans un tube à essais contenant du cyclohexane.

Agiter le mélange. Après décantation, la solution prélevée est à nouveau bleue alors que le cyclohexane, initialement incolore, est devenu orangé.

Ce test, ainsi que la coloration jaunâtre de la solution aqueuse, mettent en évidence la présence de dibrome Br₂.

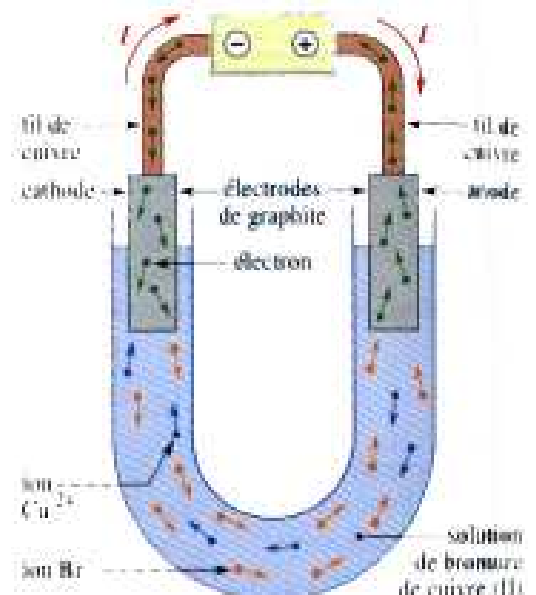
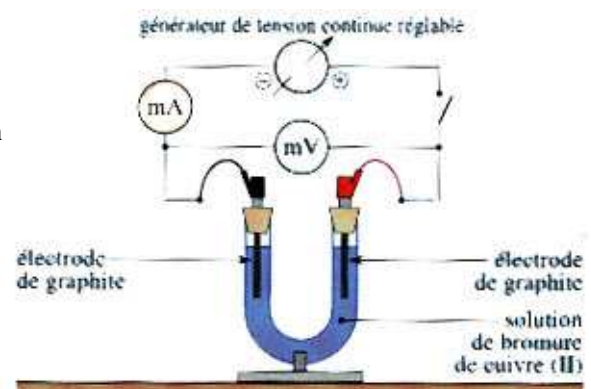
Interprétation.

On en déduit que:

- du cuivre métal s'est formé à l'électrode négative (reliée à la borne négative du générateur);
- du dibrome s'est formé à l'électrode positive.

A l'extérieur de l'électrolyseur, les électrons fournis par le générateur arrivent à l'électrode négative, puis au contact de la solution électrolytique, ils sont captés par les ions cuivre II selon la réaction de réduction des ions cuivre Cu²⁺ d'équation: $\text{Cu}_{(\text{Aq})}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{S})}$

Sous l'effet du courant, les ions Br⁻ migrent vers l'électrode positive où ils fournissent les électrons au générateur selon la réaction d'oxydation des ions Br⁻ d'équation: $2 \text{Br}_{(\text{Aq})}^- = \text{Br}_{2(\text{Aq})} + 2 \text{e}^-$.



Globalement a lieu la réaction d'oxydoréduction: $2 \text{Br}_{(Aq)}^- + \text{Cu}_{(S)}^{2+} \rightleftharpoons \text{Br}_{2(Aq)} + \text{Cu}_{(S)}$, (2)

Or, en théorie, la constante d'équilibre associée à cette réaction est $K' = \frac{1}{K} = 8,2 \times 10^{-26}$

De sorte, que même si on se place dans des conditions expérimentales, de manière à ce que $Q_{ri} < K'$, et donc que la réaction (2) ait une évolution spontanée vers l'état d'équilibre, la valeur très faible de la constante d'équilibre permet de prévoir que cette réaction est très peu avancée: on peut donc considérer que le système n'évolue quasiment pas.

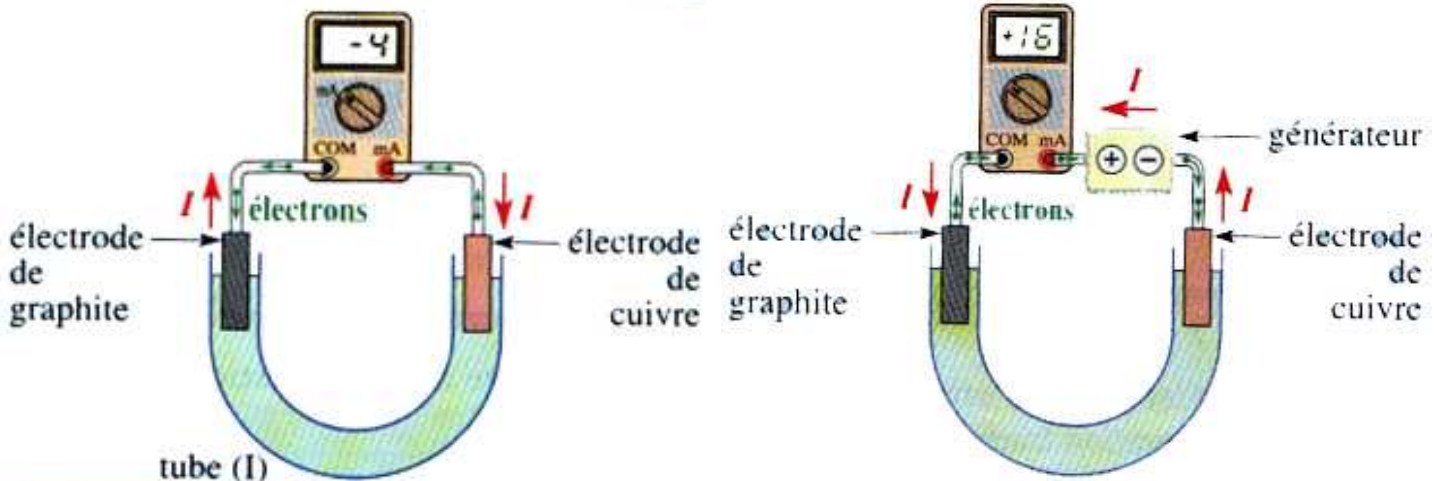
Aucune évolution n'est effectivement observable.

1.3. CONCLUSION.

Au cours de la première expérience, on observe la réaction spontanée d'équation:



La réaction qui se produit dans la seconde expérience a pour équation:



Un transfert spontané, mais indirect, d'électrons se produit dans la réaction spontanée. Le générateur impose le sens de déplacement des électrons dans (2).

Le sens de cette réaction (2) est le sens inverse du sens d'évolution spontanée (1): c'est donc une réaction forcée. Elle a lieu grâce à l'apport d'énergie électrique fournie par le générateur de tension. Cette réaction forcée, appelée réaction d'électrolyse, s'arrête dès que l'apport d'énergie électrique cesse.

Remarque.

Pour que le système évolue en sens inverse d'évolution, il faut que le générateur impose une tension minimale dont le calcul ne figure pas au programme de Term S.

2.ELECTROLYSE.

2.1. DEFINITION.

Étymologiquement, électrolyse signifie décomposition par le courant électrique.

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

Si le système est initialement à l'équilibre, le courant imposé par le générateur crée une dissymétrie des systèmes chimiques aux deux électrodes.

Si le système n'est pas initialement à l'équilibre, le courant imposé va à l'encontre du sens de circulation spontanée des électrons et éloigne davantage le système de son état d'équilibre.

2.2. REALISATION PRATIQUE.

Pour réaliser une électrolyse au laboratoire, il suffit de relier un électrolyseur contenant une solution électrolytique à un générateur continu imposant une tension suffisamment élevée.

2.3. REACTIONS AUX ELECTRODES.

Par convention, le courant circule du pôle positif au pôle négatif du générateur dans le circuit électrique extérieur au générateur.

Les électrons sont responsables de la conduction dans les parties métalliques et les électrodes: ils circulent en sens inverse.

Les ions assurent la circulation du courant dans la solution. Les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant et les anions circulent dans le sens contraire.

Les électrons circulent du pôle négatif du générateur vers l'électrode qui lui est reliée où ils sont acceptés par un réactif au cours d'une réaction de réduction.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée cathode.

Les électrons circulent de l'autre électrode vers le pôle positif du générateur. Sur cette électrode, ils sont libérés par un réactif au cours d'une réaction d'oxydation.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée cathode.

2.4. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.

Le bilan chimique de fonctionnement d'une électrolyse correspond toujours au bilan de la réaction d'oxydoréduction qui ne peut avoir lieu spontanément, c'est à dire à celui d'une réaction forcée.

C'est une réaction endoénergétique: l'énergie nécessaire à sa réalisation est apportée sous forme électrique par un générateur.

3. LES ACCUMULATEURS.

4. LES APPLICATIONS.

5. FONCTIONNEMENT D'UNE ELECTROLYSE

6. 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.

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 !!

