

I-Transformations spontanées:

1) Rappel:

Une transformation spontanée est une transformation qui se produit sans aucune intervention extérieure.

2) Transformation spontanée entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse :

On mélange dans un tube à essai la tornure de cuivre (Cu) et une solution de dibrome Br₂ 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 Br₂.

- la disparition du métal cuivre.

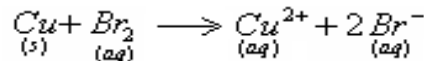
- la solution se colore progressivement en bleu (cette coloration est due à l'apparition des ions Cu²⁺).

Une réaction d'oxydo-réduction s'est produite spontanément entre Cu_(s) et Br_{2(aq)} avec formation des ions Cu²⁺_(aq) et Br⁻_(aq).

Equation de la réaction:
$$\underset{(s)}{Cu} + \underset{(aq)}{Br_2} \rightleftharpoons \underset{(aq)}{Cu^{2+}} + 2 \underset{(aq)}{Br^-}$$
 La constante d'équilibre associée à 25°C est: K=1,2.10²⁵

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

On a: K >> 10⁴ donc cette réaction spontanée est totale dans le sens direct.



Remarque :

Que se passera-t-il si on mélange initialement les ions Cu²⁺ et les ions Br⁻ ?

La réaction qui peut se produire: $\underset{(aq)}{Cu^{2+}} + 2 \underset{(aq)}{Br^-} \rightleftharpoons \underset{(s)}{Cu} + \underset{(aq)}{Br_2}$ sa constante d'équilibre: $K' = \frac{1}{K} = 8,3.10^{-26} \approx 0$

on a: $Q_{r,i} = \frac{[Br_2]}{[Br^-]^2 \times [Cu^{2+}]} = 0$ donc: $Q_{r,i} = K'$ le système 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 Cu²⁺ et les ions Br⁻, donc on doit réaliser l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre qui est une transformation forcée.

II-Transformations forcées:

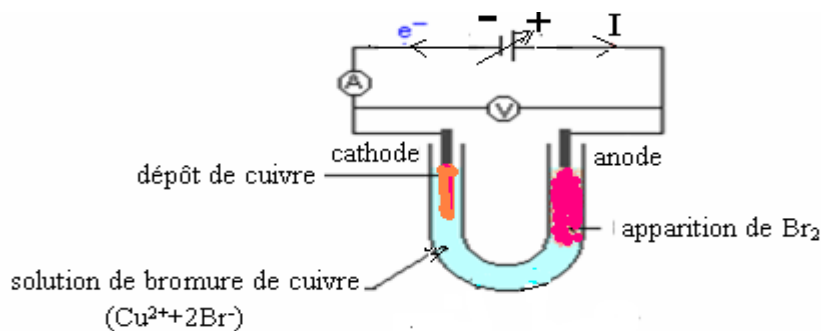
1) Définition:

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.

2) Exemple d'une transformation forcée : électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (Cu²⁺+2Br⁻):

On remplit un tube en U avec une solution de bromure de cuivre (Cu²⁺+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 Br₂ 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

3) 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: $2 \underset{(aq)}{Br^-} \longrightarrow \underset{(aq)}{Br_2} + 2e^-$

Au voisinage de la cathode se produit la réduction des ions Cu²⁺ selon la demi-équation suivante: $\underset{(aq)}{Cu^{2+}} + 2e^- \longrightarrow \underset{(s)}{Cu}$

Bilan de l'électrolyse: $2 \underset{(aq)}{Br^-} + \underset{(aq)}{Cu^{2+}} \longrightarrow \underset{(aq)}{Br_2} + \underset{(s)}{Cu}$ qui est l'inverse de la réaction précédente.

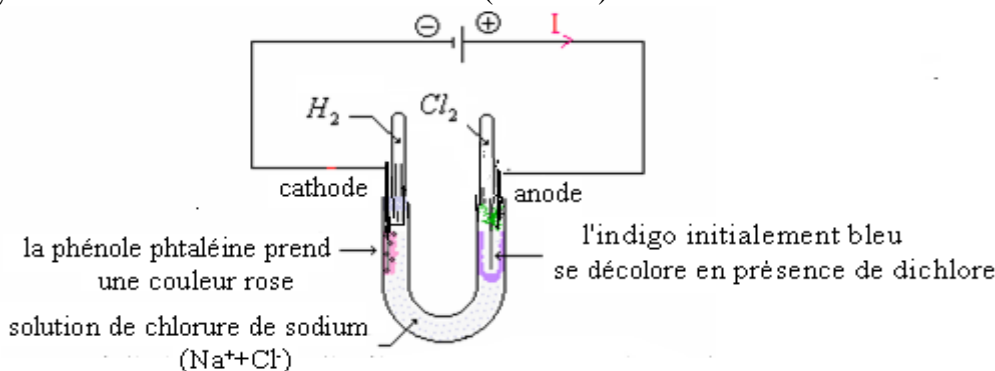
4) **Conclusion:** L'expérience montre que si le générateur fournit l'énergie nécessaire, le système peut évoluer dans le sens contraire de celui de la transformation spontanée : cette transformation forcée s'appelle l'électrolyse.

III- Autres exemples d'électrolyses:

1) Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium:

a) Expérience:

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



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.

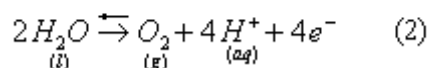
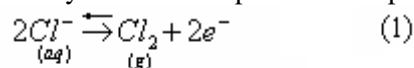
b) Interprétation:

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 , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

- **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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

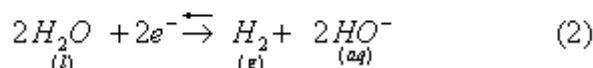
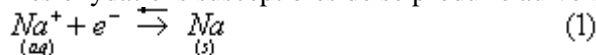
Les oxydations susceptibles de se produire au voisinage de l'anode sont:



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

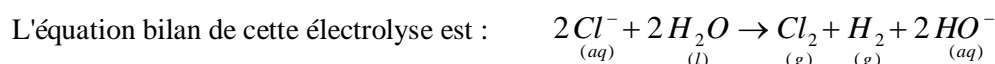
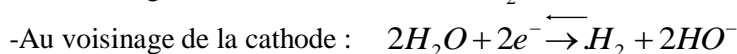
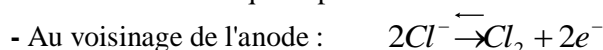
Parmi les espèces présentes dans l'électrolyseur on a deux oxydant H_2O et Na^+ appartenant aux couples : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et Na^+/Na

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



-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:



c) Conclusion:

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

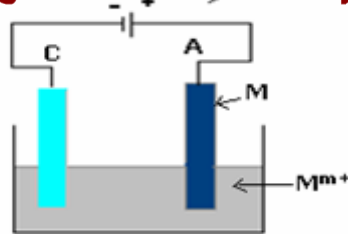
2) Électrolyse à anode soluble:

a) 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).

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

-Le métal M se dépose sur la cathode par réduction des ions M^{m+} selon la demi-équation: $\text{M}^{m+}_{(aq)} + m.e^- \rightarrow \text{M}_{(s)}$



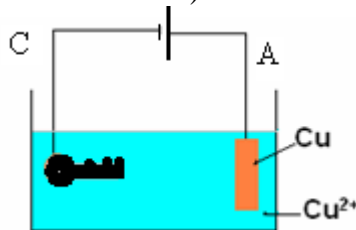
Le bilan de la réaction est nul et cette électrolyse commence à partir de 0V.

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.

b) Exemple d'électrolyse à anode soluble: On réalise l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) en 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.

- Au voisinage de l'anode : $Cu_{(s)} \rightarrow Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-}$

-Au voisinage de la cathode : $Cu_{(aq)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$

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

IV-Applications de l'électrolyse:

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

- La préparation et la purification de nombreux métaux comme l'aluminium, le zinc, le cuivre, l'argent et d'autres métaux.
- La préparation d'eau oxygénée ou du dichlore ou du dihydrogène,...
- La protection avec une couche d'or ou d'argent ou par d'autres métaux qui se déposent à la surface de divers objets pour améliorer leurs aspects.
- 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 rôle 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.

Au niveau de l'anode: $Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^{-}$

Au niveau de la cathode: $PbO_2(s) + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^{+}_{(aq)} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

Bilan : $PbO_2(s) + 2SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^{+}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

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 série.