
Les transformations forcées (Électrolyse) :

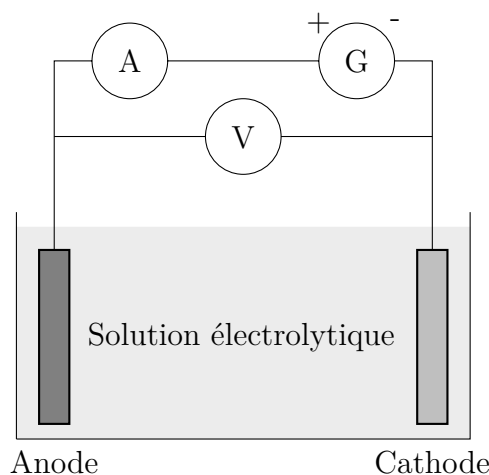
Une transformation est dite forcée, si elle se déroule dans le sens opposée de la transformation spontanée.

L'électrolyse est un exemple de cette transformation.

L'électrolyse :

Lors de l'électrolyse, le générateur électrique, introduit dans le circuit, impose un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple, et l'oxydant d'un autre couple.

Pour réaliser une électrolyse, on utilise le montage électrique schématisé par la figure suivante :



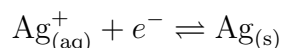
Avant le début de l'électrolyse, le système chimique est souvent en équilibre, alors il impose au système un état de non-équilibre.

L'électrode reliée au pôle négatif du générateur est le siège d'une réduction, il s'agit donc d'une cathode.

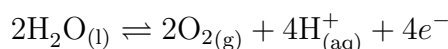
L'électrode reliée au pôle positif du générateur est le siège d'une oxydation, il s'agit donc d'une anode.

Dans la plupart des exercices l'anode est souvent inattaquable, c'est-à-dire ne réagit pas, par exemple le graphite ou platine...

Prenons par exemple la solution électrolytique suivante ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$), et une plaque de cuivre, qui plonge dans cette solution $\text{Cu}_{(\text{s})}$, et dans l'autre une plaque de graphite. On veut couvrir la plaque de cuivre en argent, c'est-à-dire on veut réduire les ions d'argent en $\text{Ag}_{(\text{s})}$, suivant la réaction suivante :



Au voisinage de l'autre électrode, on remarque un dégagement gazeux d' $\text{O}_{2(\text{g})}$, il est dû à l'oxydation de $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ selon la réaction suivante :



L'équation bilan :

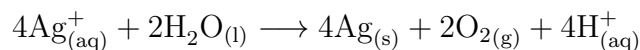


Tableau d'avancement :

	$4\text{Ag}_{(\text{aq})}^+ + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow 4\text{Ag}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^+$						$n(e^-)$
État initial	CV	Excès		0	0	0	0
État en cours	$CV - 4x$	Excès		$4x$	$2x$	$4x$	$4x$
État final	$CV - 4x_f$	Excès		$4x_f$	$2x_f$	$4x_f$	$4x_f$

On rappelle que :

$$\begin{cases} Q = I \cdot \Delta t \\ Q = n(e^-) \cdot \mathcal{F} \end{cases}$$

Calculons $m(\text{Ag})$:

On a :

$$n(\text{Ag}) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

$$4x_f = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

$$n(e^-) = \frac{m(\text{Ag})}{M(\text{Ag})}$$

$$m(\text{Ag}) = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Ag})}{\mathcal{F}}$$

Ou bien on peut utiliser, la masse volumique :

$$\begin{aligned} \rho &= m \cdot V \\ &= m \cdot S \cdot \epsilon \end{aligned}$$

Avec S la surface de la plaque, et ϵ l'épaisseur de la couche déposée sur la plaque.

$$S = \begin{cases} 2\pi r^2 & \text{disque} \\ 2L \times l & \text{Rectangle} \end{cases}$$

Calculons $V(\text{O}_2)$:

On a d'après tableau d'avancement :

$$\begin{aligned} n(e^-) &= 4x_f \\ &= \frac{n(\text{O}_2)}{2} \end{aligned}$$

$$\frac{Q}{\mathcal{F}} = \frac{V(\text{O}_2)}{2V_m}$$

$$V(\text{O}_2) = \frac{2I \cdot \Delta t \cdot V_m}{\mathcal{F}}$$