

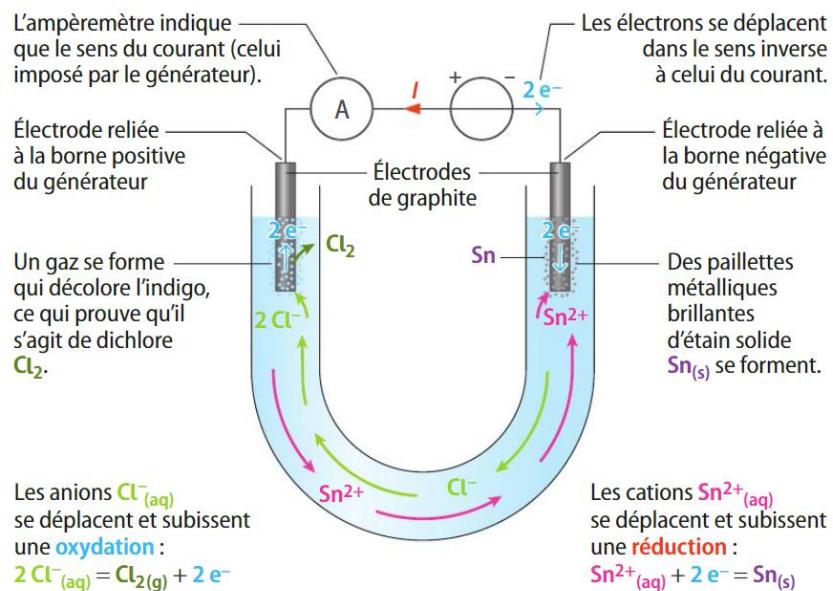
Evolution forcée d'un système chimique

I. Passage forcé d'un courant

a. Manipulation

Deux électrodes en graphite sont placées dans les ouvertures d'un tube en U contenant une solution de chlorure d'étain (II) ($\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) acidifiée de concentration $c = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On relie les électrodes aux bornes d'un générateur électrique dont la force électromotrice vaut $E = 5 \text{ V}$ et on place un ampèremètre dans le circuit.

b. Observations

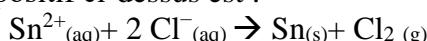


c. Interprétation

- L'électrode reliée à la borne positive du générateur et vers laquelle les anions migrent dans la solution est appelée **anode**. Les anions y subissent une **oxydation**.
- L'électrode reliée à la borne négative du générateur et vers laquelle les cations migrent dans la solution est appelée **cathode**. Les cations y subissent une **réduction**.

d. Conclusion : Sens d'évolution du système chimique

L'équation de fonctionnement du dispositif ci-dessus est :



Sa constante d'équilibre vaut $K = 1,8 \times 10^{-51}$. On peut calculer son quotient de réaction initial : on admet que l'activité du dichlore gazeux vaut 1 et $[\text{Sn}^{2+}] = c = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^{-}] = 2c = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$Q_r = \frac{1}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^{-}]^2} = \frac{1}{0,50 \times 1,0^2} = 2,0. \text{ Donc } Q_r > K$$

Selon le critère d'évolution spontanée, Q_r diminue pour tendre vers K .

Or, on observe exactement le contraire : $[\text{Sn}^{2+}]$ et $[\text{Cl}^{-}]$ diminuent car les ions Sn^{2+} et Cl^{-} sont consommés. Q_r augmente et s'**éloigne** donc de K . Ce fonctionnement est le contraire de celui d'une pile, qui est une transformation spontanée. En apportant de l'énergie électrique à un système chimique, il est possible de renverser le sens d'évolution spontané d'une réaction chimique : c'est une **électrolyse**, transformation forcée du système qui s'éloigne de l'état d'équilibre.

En apportant de l'**énergie électrique** à un système chimique, il est possible de **renverser** le sens d'évolution spontané d'une réaction chimique : c'est une **électrolyse**, transformation forcée du système qui s'éloigne de l'état d'équilibre.

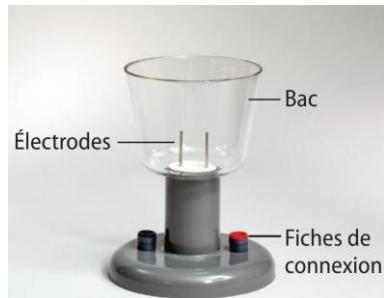
II. Electrolyse

1. Description

L'**électrolyse** est un procédé électrochimique au cours duquel une réaction d'oxydoréduction est **forcée** grâce à un générateur électrique : elle évolue dans le sens contraire au sens d'évolution spontanée.

Au laboratoire, l'électrolyse est réalisée dans un **électrolyseur** qui forme un dipôle électrique récepteur.

Un **électrolyseur** est formé d'une cuve dans laquelle on verse une solution électrolytique ou **electrolyte**. Deux électrodes, faites d'un matériau inert chimiquement, ou d'un métal participant à la réaction d'oxydoréduction, baignent dans cette solution et sont reliées aux bornes d'un générateur électrique.



2. Etude quantitative

L'électrolyse dure tant que le générateur électrique fonctionne ou jusqu'à disparition du réactif limitant. La quantité d'électricité échangée dépend donc de l'intensité I et de la durée Δt de l'électrolyse.

La **charge électrique Q** transportée lors d'une électrolyse vaut :

Bilan chimique :	$Q = z \times x_f \times F$	Q en coulombs (C) z : nombre d'électrons échangés x_f en moles (mol) $F = 9,6510 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
Bilan électrique :	$Q = I \times \Delta t$	Q en coulombs (C) I en ampères (A) Δt en secondes (s)

Exemple précédent : (avec tableau d'avancement)

On considère l'électrolyse d'un volume $V = 1,0 \text{ L}$ de solution de chlorure d'étain. Ci-dessous sont présentées la première et la dernière ligne du tableau d'avancement de cette réaction dans laquelle le nombre d'électrons échangés est $z = 2$.

Le générateur délivre une intensité $I = 0,38 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 720 \text{ s}$. La quantité d'électricité échangée vaut donc $Q = I\Delta t = 0,38 \times 720 = 274 \text{ C}$. L'avancement final vaut donc

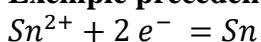
$$x_f = \frac{Q}{zF} = \frac{274}{2 \times 9,65 \times 10^4} = 1,42 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit la masse d'étain déposée à la cathode m_{Sn} et le volume de dichlore V_{Cl_2} dégagé à l'anode :

$$m_{Sn} = x_f \times M_{Sn} = 1,42 \times 10^{-3} \times 118,7 = 0,17 \text{ g}$$

$$V_{Cl_2} = x_f \times V_M = 0,034 \text{ L à } 25^\circ\text{C}.$$

Exemple précédent : (sans tableau d'avancement)



$$n(Sn)_{formé} = \frac{n(e^-)}{2} = x_f \Leftrightarrow n(e^-) = 2 \times x_f$$

$$Q = n_e \times F = 2 \times n(Sn)_{formé} \times F$$

III. Stockage et conversion d'énergie chimique

1. Stockage d'énergie sous forme chimique

L'électrolyse force une réaction chimique par apport d'énergie électrique. Celle-ci est restituée par la réaction inverse spontanée.

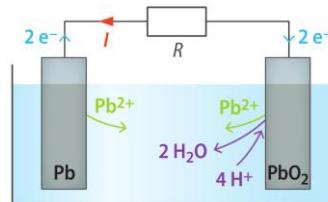
Un dispositif capable de convertir une énergie de nature quelconque en une énergie chimique au sein d'espèces stables réalise un **stockage** de cette énergie. On peut ainsi répartir la ressource énergétique dans le temps (si elle n'est pas permanente) et dans l'espace (si elle n'est pas disponible sur le lieu d'utilisation).

2. Accumulateurs

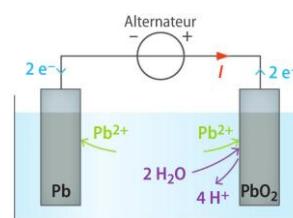
Un **accumulateur** est un système électrochimique qui agit comme un dispositif de stockage d'énergie électrique sous forme chimique. Il peut fonctionner suivant deux modes :

- **générateur** : il fonctionne comme une pile et convertit l'énergie chimique en énergie électrique ;
- **récepteur** : il fonctionne comme un électrolyseur et convertit l'énergie électrique en énergie chimique.

- **L'accumulateur au plomb** est utilisé dans les automobiles. Lorsque, à l'arrêt, on actionne le démarreur, l'accumulateur se comporte comme une pile, il fournit un courant électrique et se « décharge ».



Lorsque la voiture roule, l'alternateur fournit de l'énergie électrique à l'accumulateur, celui-ci se comporte comme un électrolyseur et se « recharge » en régénérant les espèces chimiques.



Mode de fonctionnement	Réaction sur l'électrode de plomb Pb	Réaction sur l'électrode de PbO ₂
Pile (décharge)	$\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^-$	$\text{PbO}_2(s) + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Électrolyseur (charge)	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{e}^- = \text{Pb}_{(s)}$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_2(s) + 4 \text{H}^+_{(aq)} + 2 \text{e}^-$

- **L'accumulateur nickel-hydrure métallique** (Ni-MH) est très utilisé pour les « piles rechargeables » et les batteries des voitures hybrides.

- **L'accumulateur lithium-ion (Li-ion)** permet d'obtenir des tensions élevées de l'ordre de 3,7 V par accumulateur. On l'utilise dans les téléphones et ordinateurs portables. Cependant, la présence de lithium, métal alcalin inflammable, reste une source de danger.

3. Processus biochimique de stockage

- Dans le métabolisme de toute cellule, l'adénosine triphosphate (ATP) subit une réaction d'hydrolyse qui la transforme en adénosine diphosphate (ADP) en libérant de l'énergie ; l'ADP se retrouve en ATP en consommant l'énergie apportée lors de la respiration cellulaire. C'est donc un cas de **stockage biochimique de l'énergie**.

- La **respiration** est un ensemble de réactions biochimiques spontanées de dégradation du glucose avec libération d'énergie dont l'équation générale simplifiée est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$. L'ensemble des réactions dont l'équation générale est inverse est la **photosynthèse chlorophyllienne**, elle consomme de l'énergie solaire et forme du glucose. **L'organisme chlorophyllien opère donc un stockage d'énergie sous forme de glucose.**