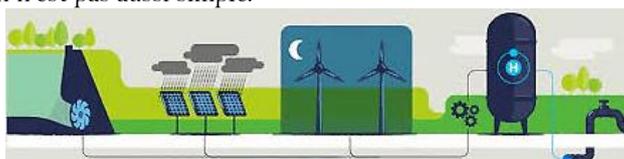


**Les compétences à acquérir...**

- Passage forcé d'un courant pour réaliser une transformation chimique.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.
- Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur.
- Déterminer les variations de quantité de matière à partir de la durée de l'électrolyse et de la valeur de l'intensité du courant.
- Identifier les produits formés lors du passage forcé d'un courant dans un électrolyseur. Relier la durée, l'intensité du courant et les quantités de matière de produits formés.
- Citer des exemples de dispositifs mettant en jeu des chimique. conversions et stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux.

**L'hydrogène : Une énergie propre pour demain?**

L'hydrogène est parfois présenté comme l'énergie propre de demain. Et l'Agence internationale de l'énergie l'a assuré en 2019, il doit jouer un rôle clé dans la transition énergétique. Associé à une pile à combustible, il apparaît en effet sans émission locale de CO₂. Mais le bilan de son utilisation n'est pas aussi simple.



L'hydrogène peut aussi être produit par électrolyse de l'eau. Une technique qui permet de décomposer, grâce à un apport d'électricité, les molécules de H₂O en dihydrogène (H₂) et en oxygène (O). Sans émission de CO₂ donc. À condition que l'électricité en question soit elle-même une électricité d'origine renouvelable, solaire photovoltaïque ou éolienne par exemple. De quoi faire donc de cet hydrogène-là – qui reste aujourd'hui plus de quatre fois plus cher que l'hydrogène produit à partir de ressources fossiles –, une énergie propre.

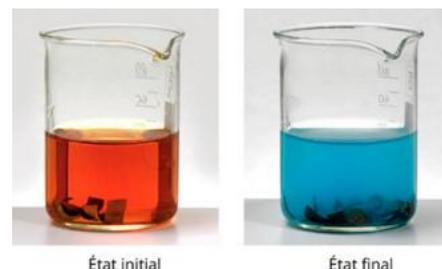
I- Quel est le sens d'une transformation chimique ? On s'est déjà la prévoir !**1- Approche expérimentale :****Dans un sens ...**

Dans un bécher, on introduit un volume $V = 50 \text{ mL}$ de **dibrome Br₂** de concentration $[\text{Br}_2]_i = 0,10 \text{ mol/L}$.

Une masse $m_{\text{Cu}} = 0,50 \text{ g}$ de copeaux de cuivre II est introduite.

Une réaction, très lente, a lieu dont l'état initial et l'état final sont donnés sur la photo ci-contre

Couples mis en jeu ; Br_2/Br^- et Cu^{2+}/Cu



État initial

État final

Q1 : Interpréter le changement de couleur lors de la transformation :

État initial : ... la coloration orange est due à la présence de dibrome Br₂ ...

État final : ... la coloration orange a disparu, le Br₂ a été consommé ... la coloration bleue traduit la formation des ions Cu²⁺ ...

Q2 : En déduire les 2 demi-équations électroniques d'oxydo-réduction qui ont lieu ainsi que l'équation de la transformation.

	Formule	Couples Oxy / Réd	Demi- équation d'oxydo-réduction
l'oxydant	Br ₂	Br ₂ / Br ⁻	Br ₂ + 2e ⁻ = 2Br ⁻
le réducteur	Cu	Cu ²⁺ / Cu	Cu = Cu ²⁺ + 2e ⁻
Equation bilan de la transformation observée :			Br ₂ + Cu = 2Br ⁻ + Cu ²⁺

Q3 : La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 1,2 \times 10^{25}$

Exprimez la constante d'équilibre K en fonction des concentrations $[Br_2]_{\text{éq}}$, $[Br^-]_{\text{éq}}$ et $[Cu^{2+}]_{\text{éq}}$

$$K = \frac{[Br^-]_{\text{éq}}^2 \times [Cu^{2+}]_{\text{éq}}}{[Br_2]_{\text{éq}}}$$

Q4 : Comment aurions-nous pu prévoir le sens de cette transformation ?

$$Q_{r,i} = \frac{a_{Br_2}^2 \times a_{Cu^{2+}}}{a_{Br^-}^2 \times a_{Cu}} = \frac{[Br_2]_{\text{éq}}^2 \times [Cu^{2+}]_{\text{éq}}}{[Br^-]_{\text{éq}}^2 \times 1 \times C^0} \quad Q_{r,i} = 0$$

$$= \frac{[Br_2]_{\text{éq}}^2 \times [Cu^{2+}]_{\text{éq}}}{[Br^-]_{\text{éq}}^2} \quad Q_{r,i} < K \text{ la réaction a lieu dans le sens direct}$$

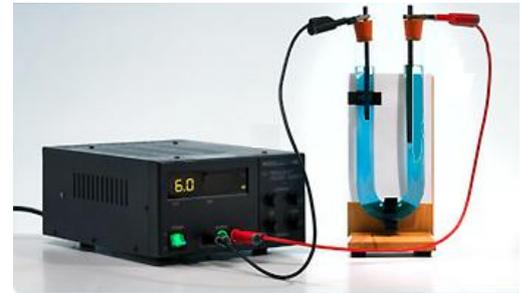
Cette transformation, entre le dibrome Br_2 et les ions Cu^{2+} , est dite **spontanée**.....

Dans l'autre sens !

Dans un **tube en U**, verser une solution de bromure de cuivre de façon à ce que les 2 électrodes soient en partie immergées.

Les concentrations effectives des ions sont $[Br^-]_i = 1,0 \text{ mol/L}$ et $[Cu^{2+}]_i = 0,50 \text{ mol/L}$

Les 2 électrodes sont reliées à un générateur appliquant une tension de 6 V.



Q5 : Quelle serait la transformation entre les ions Br^- et Cu^{2+} ?



Q6 : D'après la question Q3, quelle est la valeur de la constante d'équilibre K' de cette transformation

$$K' = \frac{[Br_2]_{\text{éq}}}{[Cu^{2+}]_{\text{éq}} \times [Br^-]_{\text{éq}}^2} = \frac{1}{K}$$

$$K' = \frac{1}{1,2 \cdot 10^{25}} = 0,8 \cdot 10^{-25} \approx 0$$

Q7 : Exprimez le quotient initial $Q_{r,i}$ de cette transformation. La transformation peut-elle se produire dans ce sens ?

$$Q_{r,i} = \frac{[Br_2]}{[Cu^{2+}]_i \times [Br^-]_i^2} = 0$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = K'$$

$Q_{r,i} = K$ la transformation
ne devrait avoir lieu
.....
.....

Mais pourtant ...

Q8 : Notez vos observations de la transformation.

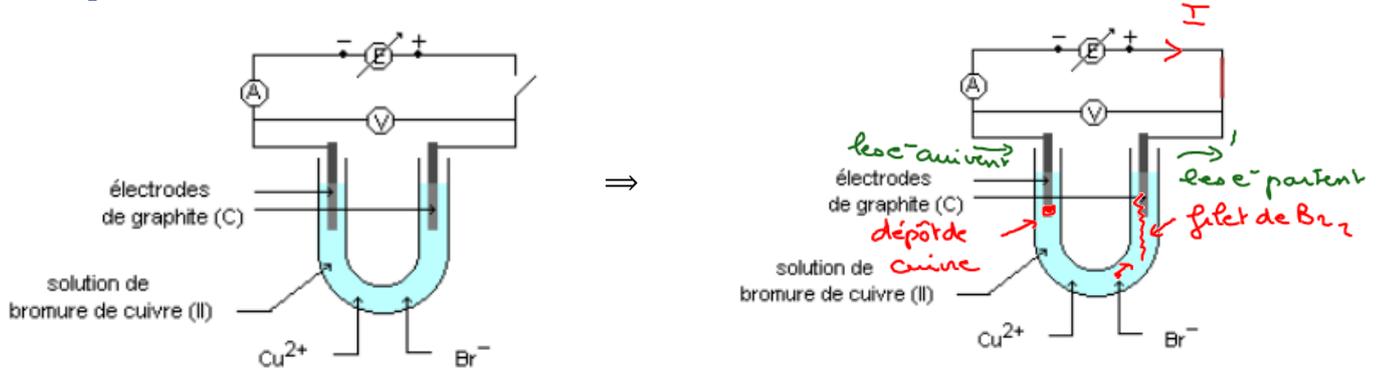
- A l'électrode positive : on observe un fil de jaune qui correspond à la formation de dibrome Br_2



- A l'électrode positive : on observe un dépôt de cuivre métallique Cu

Conclusion : En plaçant un générateur et en imposant un courant électrique I la réaction entre les ions Cu^{2+} et Br^- , qui spontanément n'a pas lieu, s'est produite.

2- Interprétation de la transformation « forcée » entre les ions Br^- et Cu^{2+} :

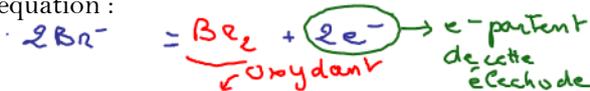


Q9 : Le circuit est-il fermé ? ..oui

Q10 : Indiquer sur le schéma le sens du courant I et celui des électrons. *de la borne + vers la borne - du générateur.*

Q11 : D'après les observations de l'expérience précédente, indiquer les demi-équations qui se produisent aux électrodes ainsi que la nature des réactions (oxydation - réduction). En déduire le nom des électrodes. *Les électrons circulent de la borne - vers la borne + du générateur.*

Borne + du générateur / Electrode + Br_2/Br^-
 Demi-équation :

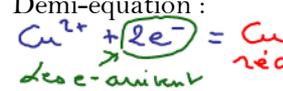


Cette réaction est une oxydation / réduction

Le nom de l'électrode est appelée anode / cathode

A cette électrode, les électrons sont consommés / générés

Borne - du générateur / Electrode - Cu^{2+}/Cu
 Demi-équation :



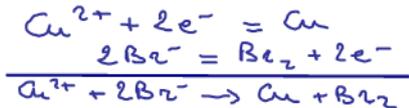
Cette réaction est une réduction / oxydation

Le nom de l'électrode est appelée cathode / anode

A cette électrode, les électrons sont générés / consommés

Remarque : Données : Couples ox / réd présents dans la solution aqueuse: bien sûr $Cu^{2+}(aq)/Cu(s)$; $Br_2(aq)/Br^-(aq)$ mais aussi $O_2(g)/H_2O$; $H_2O(aq)/H_2(g)$;

Q12 : Ecrire l'équation globale associée à la transformation électrochimique réalisée. Comparer le sens de cette transformation à celui de la transformation spontanée.



2 électrons ont été échangés
 $I_{ei} = 2$

Q13 : Quel élément du montage, permet de changer le sens d'évolution spontanée ? ...*C'est le générateur qui impose la circulation d'un courant donc d'électrons*

Q14 : A-t-on observé un dégagement gazeux ? ..Non.

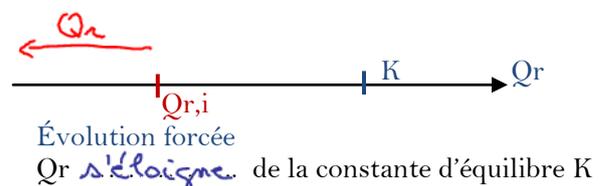
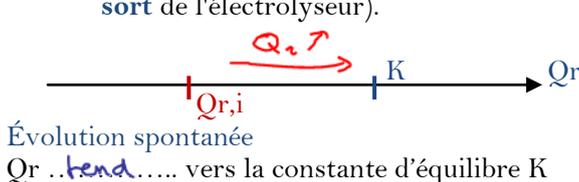
3- Bilan :

Lorsqu'un **générateur de tension continue** impose dans un système chimique un courant de sens inverse à celui qui est observé lorsque le système évolue spontanément (pile), il peut imposer à ce système d'évoluer dans **le sens inverse de son sens d'évolution spontanée**.

- Cette transformation forcée est appelée *électrolyse*

- L'électrode à laquelle se produit une oxydation est appelée anode .. (Électrode par laquelle le courant **entre** dans l'électrolyseur). *voixelle*

- L'électrode à laquelle se produit une réduction est appelée cathode .. (Électrode par laquelle le courant **sort** de l'électrolyseur).



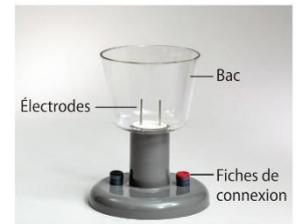
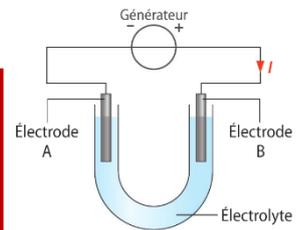
II- Électrolyse :

1- Description :

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

Un **électrolyseur** est formé d'une cuve dans laquelle on verse une solution **électrolytique**... ou **on verse un électrolyte**

Deux électrodes, faites d'un matériau inerte chimiquement ou d'un métal participant à la réaction d'oxydoréduction, baignent dans cette solution et sont reliées aux bornes d'un générateur de tension.



2- Etude qualitative d'une électrolyse :

L'électrolyse dure tant que

- le générateur **fonctionne**...
- ou jusqu'à la disparition du **réactif limitant**

La **quantité d'électricité transférée** Q lors de l'électrolyse s'exprime de 2 façons :

Le générateur délivre dans le circuit un courant électrique I sur une durée Δt

$$I = \frac{Q}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow Q = I \times \Delta t$$

- I en **ampère... A**
- Δt en **secondes... s**
- Q en **coulomb... C**

Pendant le fonctionnement du générateur, une quantité $n(e)$ d'électrons est transférée

$$Q = n(e) \times N_A \times e$$

avec $n(e) = z \times x$

$$\Rightarrow Q = z \times x \times N_A \times e$$

$$Q = z \times x \times F$$

- Q en **C**.....
- $n(e)$ en **mol**.....
- x est l'avancement en **mol**.....
- z est le nombre d'électrons échangés
- N_A : constante d'Avogadro

F est la constante de Faraday et correspond à la $F = N_A \times e$

On obtient au final $Q = I \times \Delta t = z \times x \times F = n(e) \times N_A \times e$

Si la réaction est totale, le réactif limitant a été entièrement consommé : $x = x_{\max}$

3- Revenons sur l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre :

Quelle est la masse de cuivre $m_{Cu}^{dép}$ sur l'électrode en imposant un courant électrique $I = 0,50$ A pendant une durée $\Delta t = 3,0$ min ?

Tableau d'avancement :

Équation		$Cu^{2+} + 2 Br^- \rightleftharpoons Cu + Br_2$				Quantité d'électrons transférés $n(e)$
État initial	0	$m_{Cu^{2+}}^i$	$m_{Br^-}^i$	—	—	0
État final	$x = x_f$ A la fin de $\Delta t = 30$ min	$m_{Cu^{2+}}^f = m_{Cu^{2+}}^i - x_f$	$m_{Br^-}^f = m_{Br^-}^i - 2x_f$	$m_{Cu}^f = x_f$	$m_{Br_2}^f = x_f$	$n(e) = 2x_f$

La quantité de Cu formée est $m_{Cu}^f = x_f$

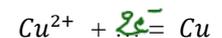
Calcul de x_f .

on sait que $I = \frac{Q}{\Delta t}$ et $Q = n(e) \times N_A \times e$ avec $n(e) = 2x_f$

$$\Rightarrow Q = I \times \Delta t = 2x_f \times N_A \times e$$

$$\Rightarrow x_f = \frac{I \times \Delta t}{2 \times N_A \times e} = \frac{0,50 \times 30 \times 60}{2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2 demi-équations



Calcul de la masse déposée $m_{Cu}^{dép}$

$$m_{Cu}^{dép} = \frac{m_{Cu}^{dép}}{\eta_{Cu}} \Rightarrow m_{Cu}^{dép} = m_{Cu}^{dép} \times \eta_{Cu} = \eta_f \times \eta_{Cu}$$

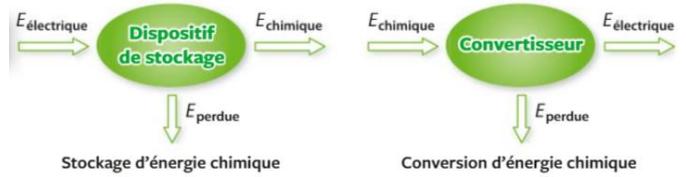
$$= 4,7 \cdot 10^{-3} \times 63,5 = 0,30 \text{ g}$$

III- Application de l'électrolyse :

1- Stockage et conversion d'énergie :

Une des formes d'énergie stockée dont nous disposons au quotidien, est l'énergie chimique (dans les piles par exemple).

Lors du stockage de l'énergie électrique sous forme chimique, le dispositif (électrolyseur) est le siège d'une transformation *forcée*.

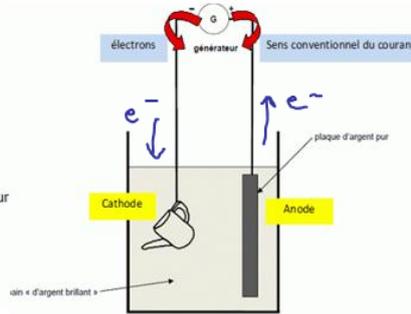
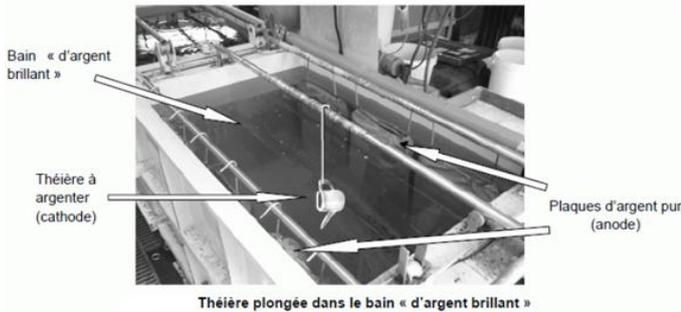


Lors de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, le convertisseur est le siège d'une transformation *spontanée*.

Exemples : les piles, *les accumulateurs*,

2- Dépôt de métaux sur un support :

Ils se font par électrolyse à **anode soluble**. L'électrolyte contient les cations du métal à déposer. La cathode est constituée de l'objet (métallisé) à recouvrir.



Couple mis en jeu Ag^+/Ag

A l'anode : *Il y a une oxydation*



L'électrode d'argent est "consommée" attaquée.

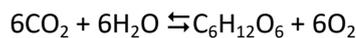
A la cathode *Il y a réduction*



Dépôt d'argent sur la théière

3- La synthèse chlorophyllienne.

Il s'agit de la synthèse de matière organique avec l'aide de la lumière par les végétaux dits "chlorophylliens".



Il s'agit de la **réaction inverse** de la respiration qui est une transformation spontanée. C'est donc nécessairement une **réaction forcée**. L'énergie nécessaire est apportée par la lumière.

