

Chapitre 8 : Exemples de transformations forcées

الوحدة 8 : امثلة للتحويلات القسرية



❖ Situation-problème 1 :

Au sein des végétaux verts s'effectuent naturellement des transformations forcées qui permettent aux plantes de se développer selon un processus appelé photosynthèse. L'homme sait également réaliser des transformations forcées, l'électrolyse, par exemple , dont les applications sont nombreuses .

❖ Situation-problème 2 :

Le robot Curiosity (figure 2) , se déplace et fait des prélèvements à la surface de Mars depuis le début de l'année 2004 . Pour pouvoir fonctionner, il recharge ses batteries grâce à ses capteurs solaires selon une transformation appelé transformation forcée

- Qu'est-ce qu'une transformation forcée ?
- Quelles sont les conditions de sa réalisation ?
- Et pourquoi s'appelle-t-elle transformation forcée ?

❖ Objectifs : Connaissances et Savoir-faire exigibles

- Comprendre ce qu'est une transformation forcée en étudiant l'électrolyse
- Identifier les électrodes d'un électrolyseur , connaissant le sens du courant imposé par le générateur
- Écrire les équations des réactions se déroulant aux électrodes au cours d'une électrolyse
- Connaître des applications courantes et industrielles de l'électrolyse

I. Transformations spontanées

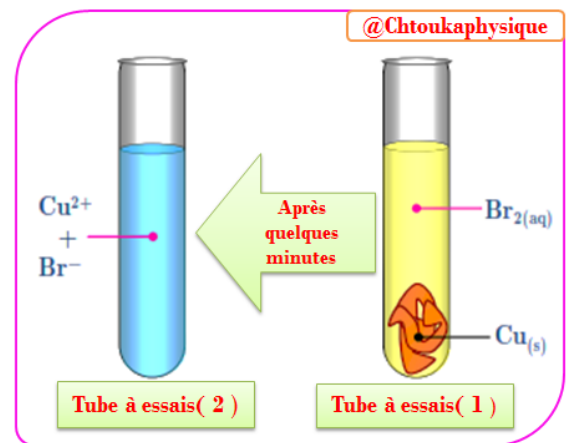
✚ **Activité expérimentale N° 1 : Réaction du cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ avec du dibrome en solution aqueuse $\text{Br}_{2(aq)}$**
on plonge de la tournure ou des copeaux de cuivre $\text{Cu}_{(s)}$ dans une solution aqueuse de dibrome Br_2 , de couleur orangée et de concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

➤ Observations :

- La solution perd sa coloration orangée.
- la solution se colore progressivement en bleu et le cuivre métallique disparaît

❖ Exploitation :

1. Rappeler la définition d'une transformation spontanée
2. En exploitant les observations expérimentales, écrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément entre les deux couples $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Br}_{2(aq)} / \text{Br}^{-}_{(aq)}$
3. À 25°C , la constante d'équilibre K associée à cette équation de réaction est $K = 1,2 \cdot 10^{25}$. en utilisant le critère d'évolution spontanée, quel est le sens d'évolution spontanée de ce système ?
4. Écrire l'équation de la réaction qui peut se produire entre les ions de cuivre (II) $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et les ions de bromure $\text{Br}^{-}_{(aq)}$, puis calculer sa constante d'équilibre K'
5. Que se passera-t-il si on mélange initialement les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Br}^{-}_{(aq)}$?
6. Comment peut-on obliger ce système chimique à évoluer dans ce sens ? Nommer ce type de transformation



❖ Interprétation :

1. Une **transformation spontanée** est une transformation qui se produit **spontanément**, entre les espèces chimiques, **sans intervention extérieure**
2. L'équation de la réaction chimique qui se produit **spontanément** entre les deux couples : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} / \text{Cu}_{(s)}$ et $\text{Br}^{-}_{(aq)} / \text{Br}_{2(aq)}$:
 - **Observation 1** indique la **disparition de dibrome Br_2** selon la demi-équation suivante :

$$\text{Br}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$$
 - **Observation 2** indique la **formation d'ions : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$** selon la demi-équation :

$$\text{Cu}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$$
- **L'équation bilan** de la réaction chimique : $\text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^{-}_{(aq)}$
3. On sait que : $Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^{-}]_i^2}{[\text{Br}_2]_i} = 0$, puisque : $[\text{Cu}^{2+}]_i = [\text{Br}^{-}]_i = 0$ et $[\text{Br}_2]_i = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
Or $Q_{r,i} < K$, donc **le système évolue dans le sens direct** de l'équation de la réaction chimique (c'est - à-dire **dans le sens de la formation d'ions Cu^{2+}**)
4. l'équation de la réaction qui **peut se produire** entre les ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Br}^{-}_{(aq)}$ est :

$$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^{-}_{(aq)} \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)} .$$
 la constante d'équilibre K' associée à cette équation de réaction est : $K' = \frac{[\text{Br}_2]_{eq}}{[\text{Cu}^{2+}]_{eq} \cdot [\text{Br}^{-}]_{eq}^2} = \frac{1}{K}$,
 AN $K' = 8,33 \cdot 10^{-26} \approx 0$
5. Comme $Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^{-}]_i^2} = 0$ alors $Q_{r,i} = K'$, donc **le système est à l'équilibre (il n'y a pas d'évolution du système)**
6. Afin **d'obliger et forcer le système à évoluer dans ce sens** c'est-à-dire dans **le sens inverse au sens spontanée**, il faut **un apport d'énergie du milieu extérieur au système**. C'est une **réaction forcée**.
Donc on doit réaliser **l'électrolyse de la solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$, $2\text{Br}^{-}_{(aq)}$)** en utilisant **un générateur de tension**.
 ➤ **Électrolyse** est **un exemple de transformation forcée**

II. Transformations forcées : Électrolyse

1. Mise en évidence expérimentale d'une transformation forcée

✚ Activité expérimentale N° 2 : Réaction des ions cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ avec des ions brome $\text{Br}^{-}(\text{aq})$

On remplit un tube en U avec une solution de bromure de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Br}^{-}(\text{aq})$) et on réalise le montage suivant en utilisant deux électrodes de graphite .

➤ Observation :

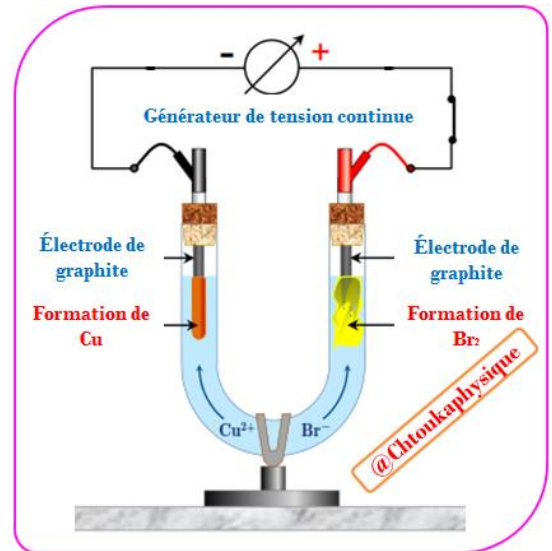
On observe **un dépôt de cuivre** sur **la cathode** et **l'apparition de dibrome** en solution au voisinage de **l'anode**

✓ Remarque :

L'électrode reliée au pôle positif du générateur s'appelle l'anode et **celle reliée au pôle négatif s'appelle la cathode**

❖ Exploitation :

1. Déterminer le sens du courant électrique puis déduire le sens de déplacement des différents porteurs de charge sur la figure
2. Que se passe-t-il au voisinage de l'anode et de la cathode ? (écrire les demi-équations)
3. Déduire l'équation bilan de la réaction chimique, que peut-on déduire ?



❖ Interprétation :

1. Voir la figure ci-contre :

➤ **Le courant électrique circule** toujours dans le circuit électrique **du pôle positif vers le pôle négatif du générateur :**

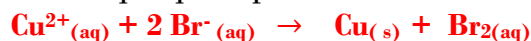
➤ **Le sens de déplacement des différents porteurs de charge :**

- **les électrons :** les électrons se déplacent dans le circuit extérieur, **en sens inverse du courant électrique,**
- **Les ions :**
 - **Les ions positifs (les cations), Cu^{2+} :** se déplacent dans **le sens du courant électrique , vers la cathode ,** l'électrode reliée au pôle négatif du générateur
 - **Les ions négatifs (les anions), Br^{-} :** se déplacent **en sens inverse du courant électrique, vers l'anode ,** l'électrode reliée au pôle positif du générateur

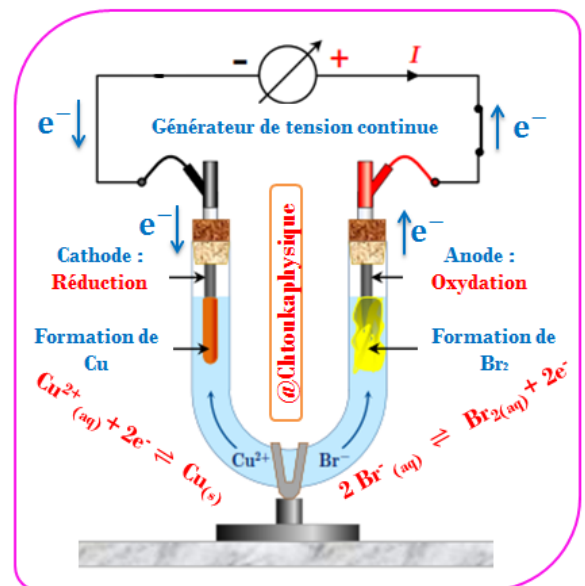
2. **Au voisinage de l'anode , le réducteur , l'ion bromure (Br^{-})** subit **une oxydation** , selon la demi - équation suivante : $2 \text{Br}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^{-}$

➤ **Au voisinage de la cathode , l'oxydant , l'ion cuivre II (Cu^{2+})** , subit **une réduction** , selon la demi-équation suivante : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$

3. L'équation bilan de la réaction chimique qui se produit lors de l'électrolyse s'écrit :



➤ On constate que **le sens de cette réaction** est **le sens inverse du sens d'évolution spontanée : c'est une transformation forcée** . elle a lieu grâce à **l'apport d'énergie électrique** fournie par **le générateur de tension** . cette réaction, appelée **réaction d'électrolyse**, s'arrête dès **que l'apport d'énergie électrique cesse** .



➤ Conclusion :

Une électrolyse est **une transformation d'oxydoréduction forcée** par **un générateur de tension continue** au cours de laquelle le système électrochimique **évolue dans le sens inverse de celui qui serait spontanément observé**

2. Applications :

2.1 Électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

✚ Activité expérimentale 3 : Électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

Dans un tube en U contenant une solution de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), de concentration $C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, on introduit deux électrodes inattaquables en graphite. puis on ajoute le phénolphthaléine et l'indigo initialement bleu à la solution. Le premier prend la couleur rose lorsque la solution est basique (contient des ions HO^-), et le deuxième se décolore en présence de dichlore $\text{Cl}_{2(\text{g})}$. On ferme le circuit par un générateur imposant une tension de 2,5 V.

❖ Observation :

- On observe un dégagement gazeux aux deux électrodes, le gaz qui se dégage à l'anode décolore le bleu d'indigo et la phénolphthaléine incolore devient rose au voisinage de l'anode.

- **Données :** les couples mis en jeu sont :

$\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$, $\text{Na}^+_{(\text{aq})} / \text{Na}_{(\text{s})}$, $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$

❖ Exploitation :

➤ Partie I : Quels sont les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ?

1. Indiquer sur le schéma le sens du courant électrique puis déduire le sens de déplacement des porteurs de charge
2. Citer les différentes espèces chimiques présentes dans la solution à l'état initial
3. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à l'anode ?
4. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire à la cathode ?
5. Déduire, des tests réalisés, les produits effectivement formés, puis établir l'équation traduisant l'électrolyse

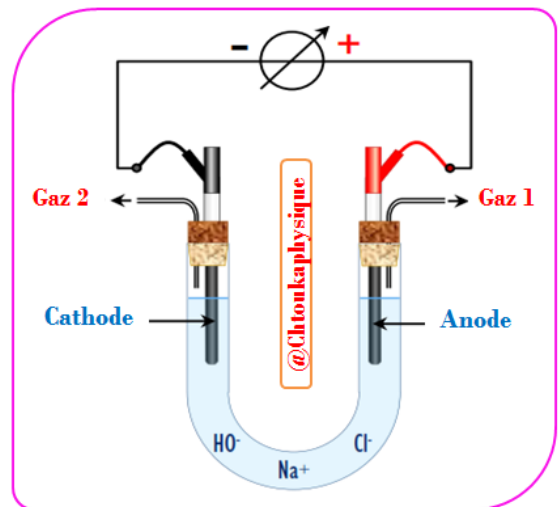
➤ Partie II : Étude quantitative de l'électrolyse : Relation entre quantité de matière, intensité du courant et durée de fonctionnement

L'électrolyse est traversée par un courant d'intensité $I = 3 \text{ A}$, pendant une durée $\Delta t = 30 \text{ min}$

- **Donnée :** volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

6. Exprimer, puis calculer l'avancement x de la réaction chimique au bout de Δt
7. En déduire le volume $V(\text{Cl}_{2})$ de dichlore formé en mL



❖ Interprétation :

➤ Partie I : Quels sont les produits de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ?

1. Voir le schéma
- **Le courant électrique circule** toujours de la borne positive vers la borne négative du générateur
- **Les électrons se déplacent** dans le sens inverse du courant
- Sous l'effet du courant électrique, **les anions : Cl^- migrent vers l'anode** (électrode reliée au pôle positif du générateur) et **les cations : Na^+ migrent vers la cathode** (électrode reliée au pôle négatif du générateur)
2. les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : **le graphite, l'eau, les ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- .**
3. **à l'anode :** il y a **oxydation**, c'est **le réducteur** qui subit **l'oxydation** :
parmi les espèces chimiques présentes dans l'électrolyse, on a **deux réducteurs Cl^- et H_2O** appartenant aux couples : $\text{Cl}_{2(\text{g})} / \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ et
- **les oxydations** susceptibles de se produire **à l'anode** sont :
 - $2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 e^-$ (1)
 - $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + 4 e^-$ (2)

4. **à la cathode** : il y a **réduction**, c'est l'**oxydant** qui subit la **réduction** :
 parmi les espèces chimiques présentes dans l'électrolyse , on a **deux oxydants** Na^+ et H_2O
 appartenant aux couples : $\text{Na}^+_{(\text{aq})} / \text{Na}_{(\text{s})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{H}_{2(\text{g})}$
 Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont :2
- $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Na}_{(\text{s})}$ (1')
 - $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$ (2')
5. Puisque l'**indigo est décoloré** au voisinage de l'anode donc il y a **dégagement du dichlore** $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ **au voisinage de l'anode** .
Le rosissement de la phénolphthaléine au voisinage de la cathode met en évidence la formation d'**ions hydroxyde** $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ et le gaz qui se **dégage à la cathode** ne peut être que du **dihydrogène** $\text{H}_{2(\text{g})}$
- Donc les réactions qui se produisent effectivement sont (1) et (2') , et l'équation bilan de cette électrolyse : $2 \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$
- **Partie II : Etude quantitative de l' électrolyse : relation entre quantité de matière, intensité du courant et durée de fonctionnement**
6. On sait que $Q = I \Delta t$ et $Q = n(e^-) F$, avec $n(e^-)$ est la **quantité d'électrons échangés** au bout de la durée Δt alors $n(e^-) F = I \Delta t$, donc $n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$
 d'après l'équation bilan (ou les demi-équations électroniques) on a $n(e^-) = 2 x$
 d'où $x = \frac{1 \cdot \Delta t}{2 \cdot F}$, AN $x = \frac{3 \cdot 30 \cdot 60}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
7. D'après le tableau d'avancement, la **quantité de dichlore formé** , au bout de $\Delta t = 30 \text{ min}$, est :
 $n(\text{Cl}_2) = x$. comme $n(\text{Cl}_2) = \frac{V(\text{Cl}_2)}{V_m}$, donc $V(\text{Cl}_2) = x \cdot V_m$,
 AN $V(\text{Cl}_2) = 2,8 \cdot 10^{-2} \cdot 24 = 6,72 \cdot 10^{-1} = 672 \text{ mL}$

2.2 Couverture des métaux par électrolyse :

❖ Exercice : Argenture par électrolyse

Parmi les applications de l'électrolyse, on trouve la couverture des métaux par une couche mince d'un autre métal, comme zingage ou l'argenture ... , afin de les protéger de la corrosion ou de les embellir (améliorer son aspect)

L'objectif de cet exercice est d'étudier l'argenture d'une boule métallique par électrolyse

On veut argenter une boule métallique de rayon $r = 4 \text{ cm}$, en couvrant sa surface avec une couche mince d'argent de masse m et d'épaisseur $e = 500 \text{ } \mu\text{m}$.

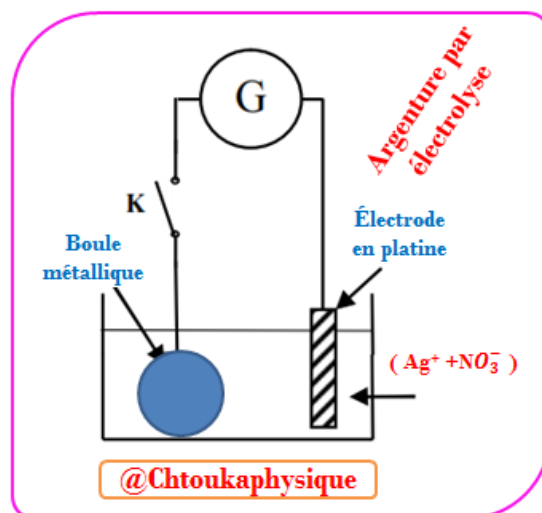
Pour atteindre cet objectif , on réalise une électrolyse dont la boule constitue l'une des électrodes .
 La deuxième électrode est une tige en platine inattaquable dans les conditions de l'expérience.

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$) de volume $V = 200 \text{ mL}$
 (Voir la figure ci-contre)

• Données :

- Les couples mis en jeu : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} / \text{Ag}_{(\text{s})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- Volume d'une boule de rayon R est : $V = \frac{4}{3} \pi R^3$
- $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1 F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
- La masse volumique d l'argent $\rho(\text{Ag}) = 10,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- Le volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_m = 25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1. la boule doit être l'anode ou la cathode ?
2. Écrire l'équation bilan de l'électrolyse
3. Exprimer la masse m de la couche mince d'argent déposée sur la surface de la boule métallique, en fonction de r , e et ρ . puis calculer sa valeur
4. Quelle est la concentration molaire initiale minimale nécessaire de la solution de nitrate d'argent ?



5. L'électrolyse a lieu pendant une durée $\Delta t = 30,0 \text{ min}$, avec un courant électrique d'intensité constante
5. 1 Déterminer l'expression de l'intensité I du courant électrique en fonction de m , $M (\text{Ag})$, F et Δt puis calculer sa valeur
5. 2 Calculer le volume $V (\text{O}_2)$ du dioxygène formé pendant Δt