M.KUNST-MEDICA transformations de la matière

MAJ 07/2024 Cours livre p 136 à

140 et p 176 à 177



Chapitre 7 : Sens d'évolution spontanée ou forcée d'un système chimique

Objectifs et trame du chapitre (13 séances)

Réactions non totales

Cours (0,5 séance)

Activité expérimentale n°7.1 : Transformation totale ou non (1 séance)

Capacités visées :

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- Mettre en évidence la présence de tous les réactifs dans l'état final d'un système siège d'une transformation non totale, par un nouvel ajout de réactifs.

II. **Évolution spontanée d'un système chimique**

Activité expérimentale n°7.2 : Une solution rouge sang. (2 séances)

Capacités visées :

- Déterminer le sens d'évolution spontanée d'un système.
- Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Déterminer la valeur du quotient de réaction à l'état final d'un système, siège d'une transformation non totale, et montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du système à une température donnée.

III. Cas des réactions d'oxydoréduction

Cours (0,5 séance)

Capacités visées :

- Citer des oxydants et des réducteurs usuels : eau de javel, dioxygène, dichlore, acide ascorbique, dihydrogène, métaux.
- Justifier le caractère réducteur des métaux du bloc s.

Activité expérimentale n°7.3 : Réaliser une pile (2 séances)

Capacités visées :

- Illustrer un transfert spontané d'électrons par contact entre réactifs et par l'intermédiaire d'un circuit extérieur.
- Justifier la stratégie de séparation des réactifs dans deux demi-piles et l'utilisation d'un pont salin.
- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, le fonctionnement d'une pile.
- Déterminer la capacité électrique d'une pile à partir de sa constitution initiale.
- Réaliser une pile, déterminer sa tension à vide et la polarité des électrodes, identifier la transformation mise en jeu, illustrer le rôle du pont salin.

IV. La transformation forcée. Électrolyse.

Activité expérimentale n°7.4 : Forcer l'évolution d'un système (2 séances)

Capacités visées :

- Modéliser et schématiser, à partir de résultats expérimentaux, les transferts d'électrons aux électrodes par des réactions électrochimiques.
- 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.

Activité documentaire n°7.5 : Les voitures « à hydrogène » (1 séance)

• Citer des exemples de dispositifs mettant en jeu des conversions et stockages d'énergie chimique (piles, accumulateurs, organismes chlorophylliens) et les enjeux sociétaux associés.

Synthèse des activités :

Vidéo: Bilan de cours sens d'évolution d'un système chimique (Stella)

https://www.youtube.com/watch?v=OK1wQKtd09U



<u>Vidéo: Bilan de cours piles électrochimiques (Stella)</u>

https://www.youtube.com/watch?v=XGiG3pohbyU



Vidéo: Bilan de cours sur l'électrolyse (Stella)

https://www.youtube.com/watch?v=w3lg9HDBMKw



I. Réactions non totales

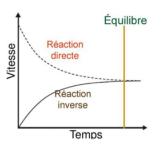
EQUILIBRE D'UNE REACTION

Prenons comme référence la réaction chimique dont l'équation est :

$$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \stackrel{1}{\rightleftharpoons} cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$$

Lorsqu'une réaction chimique a lieu, les réactifs A et B réagissent entre eux pour former les produits C et D selon les proportions stœchiométriques : la réaction se produit alors dans le sens direct (gauche vers droite).

Lorsque les produits C et D sont formés, ils vont de manière simultanée, réagir pour reformer A et B : la réaction se produit alors aussi dans le sens indirect (droite vers gauche).



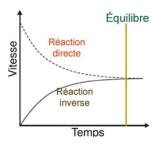
 $\begin{aligned} & \underline{\text{Sens direct :}} \\ & aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightarrow cC_{(aq)} + dD_{(aq)} \end{aligned}$

Sens indirect: $cC_{(aq)} + dD_{(aq)} \rightarrow aA_{(aq)} + bB_{(aq)}$

SENS DIRECT - SENS INDIRECT

Les deux réactions ont alors lieu au même moment mais avec des vitesses différentes :

- si la vitesse de réaction correspondant au sens direct est la plus élevée, on verra alors globalement une seule réaction se produire dans le sens direct;
- si la vitesse de réaction correspondant au sens indirect est la plus élevée, on verra alors globalement une seule réaction se produire dans le sens indirect;
- si la vitesse de réaction correspondant au sens indirect est identique à celle correspondant au sens indirect, on atteint alors un état d'équilibre;



 $\begin{aligned} & \underline{\text{Sens direct :}} \\ & aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightarrow cC_{(aq)} + dD_{(aq)} \end{aligned}$

 $\frac{\text{Sens indirect :}}{cC_{(aq)} + dD_{(aq)}} \rightarrow aA_{(aq)} + bB_{(aq)}$

TAUX D'AVANCEMENT FINAL τ_f

Le taux d'avancement final d'une réaction permet de savoir si une réaction est totale ou équilibrée et donne une indication sur le rendement auquel on pourrait s'attendre. Il est défini par :

$$\tau_{f} = \frac{x_{f}}{x_{max}}$$

$$0r: 0 \le x_{f} \le x_{max} \Leftrightarrow 0 \le \tau_{f} = \frac{x_{f}}{x_{f}} \le 1$$

plus). $\mathbf{x_{max}}: \text{ avancement de la réaction si la}$

 $\mathbf{x_f}$: avancement déterminé lorsque la réaction est terminée (elle n'évolue

 $\begin{cases} \text{si } \tau_f = 0 : \text{il n'y a pas de transformation} \\ \text{si } 0 \le \tau_f \le 1 : \text{la transformation est non totale} \text{ (ou limitée, ou équilibrée)} \\ \text{si } \tau_f = 1 : \text{la transformation est totale} \end{cases}$

x_{max}: avancement de la reaction si la réaction était totale et que le réactif limitant était consommé entièrement.

EXEMPLE :

Equation de la réaction :		СН ₃ СООН _(аq)	$+ H_2O_{(1)} \rightarrow$	• CH ₃ COO _(aq) +	$H_3O_{(aq)}^+$
<u>Etat du</u> système	Avancement de la réaction	Quantités de matière présentes dans le système			
Initial	x = 0	0,010	excès	0	0
En cours	×	0,010 - x	excès	×	×
Final	x _f	$0.010 - x_f$	excès	$x_f = 4,0.10^{-5}$	$x_f = 4,0.10^{-5}$

$$au_f = \frac{4,0.10^{-5}}{0,010}$$
 $\Rightarrow au_f = 4,0.10^{-3} \text{ ou } 0,40\%$
 $\Rightarrow ext{réaction très limitée}$

Volume de la solution : $V_s = 10,0 \text{ mL}$; concentration en acide éthanoïque : 1,0 mol/L.

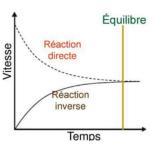
II. Évolution spontanée d'un système chimique

CONSTANTE D'EQUILIBRE K

$$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$$

Au bout d'un certain moment, la vitesse de réaction du sens direct et celle du sens indirect auront la <u>même valeur</u>. Le système chimique atteint alors un **état d'équilibre** et les concentrations des réactifs et des produits resteront alors constantes, bien que les réactions continuent dans les deux sens.

La constante d'équilibre K, qui dépend de la température T, s'écrit alors :



Attention:

Si un des réactifs ou des produits correspond au solvant, on remplacera sa concentration par la concentration standard c⁰. De même s'il est à l'état solide

$$K = \frac{[C]_{\acute{eq}}^c, [D]_{\acute{eq}}^d}{[A]_{\acute{eq}}^a, [B]_{\acute{eq}}^b}$$

La constante d'équilibre n'a pas d'unité !!!

Sens direct:

$$\overline{aA_{(aq)} + bB_{(aq)}} \rightarrow cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$$

Sens indirect:

$$cC_{(aq)} + dD_{(aq)} \rightarrow aA_{(aq)} + bB_{(aq)}$$

EXEMPLE: LA CONSTANTE D'ACIDITE K_A

<u>Dans le cas d'une réaction acidobasique</u> au cours de laquelle un acide réagit avec de l'eau, on a :

$$AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

La constante d'équilibre K de cette réaction se nomme dans ce cas « constante d'acidité K_A » du couple. Elle s'écrit :

$$K_A = \frac{[A^-]_{\acute{e}q} \cdot [H_3O^+]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q} \cdot c^{\circ}}$$

NB: ici, l'eau est le solvant de la solution.

Numériquement, le fait « d'oublier » c° ne change rien mais au niveau de l'analyse dimensionnelle, le fait de « l'oublier » changerait l'unité de K_A.

EXEMPLE: LE PRODUIT IONIQUE DE L'EAU Ke

<u>Dans le cas de l'autoprotolyse de l'eau</u> au cours de laquelle deux molécules d'eau réagissent entre elles :

$$2H_2O_{(l)} \rightleftarrows HO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

La constante d'équilibre K de cette réaction se nomme dans ce cas « produit ionique de l'eau K_e». Elle s'écrit :

$$\mathbf{K_e} = \frac{[\mathbf{HO}^-]_{\acute{eq}} \cdot [\mathbf{H_3O}^+]_{\acute{eq}}}{(\mathbf{c}^\circ)^2}$$

NB: ici, l'eau est le solvant de la solution.

Numériquement, le fait « d'oublier » c° ne change rien mais au niveau de l'analyse dimensionnelle, le fait de « l'oublier » changerait l'unité de K_e.

QUOTIENT DE REACTION Q_r

$$aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$$

On peut aussi calculer le **quotient de réaction** $Q_{r,t}$ à tout instant t de la réaction, qu'on soit à l'état d'équilibre ou pas :

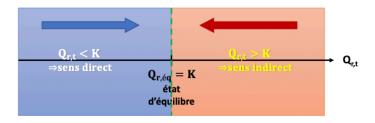
$$Q_{r,t} = \frac{[C]_t^c, [D]_t^d}{[A]_t^a, [B]_t^b}$$

Ce quotient de réaction, lorsqu'on le calcule à l'instant final, moment où l'équilibre entre les réactifs et les produits s'est installé, est alors égal à la constante d'équilibre K de la réaction :

$$Q_{r,\acute{e}q} = K = \frac{[C]_{\acute{e}q}^c \cdot [D]_{\acute{e}q}^d}{[A]_{\acute{e}q}^a \cdot [B]_{\acute{e}q}^b}$$

SENS SPONTANEE D'EVOLUTION D'UNE REACTION

Lorsque l'on considère une réaction chimique en dehors de l'état d'équilibre (exemple : état initial), on peut alors **prévoir** dans quel sens aura lieu la réaction en calculant le quotient de réaction Q_{r,t} :



- Si Q_{r,t} > K : le sens spontané de la réaction sera alors le sens indirect car il y a un surplus de produits par rapport à l'équilibre ;
- Si Q_{r,t} < K : le sens spontané de la réaction sera alors le sens direct car il y a un surplus de réactifs par rapport à l'équilibre ;
- Si $Q_{r,t} = K$: le système est alors à l'équilibre et n'évoluera plus.

REACTION TOTALE OU NON TOTALE

Plus la valeur de la constante d'équilibre K est grande et plus cela signifie que la réaction est fortement déplacée dans le sens direct. On considère qu'une réaction est totale lorsque $K > 10^4$.

Plusieurs cas de figure sont possibles :

- K > 10⁴: on considère que la réaction est alors totale (les réactifs sont consommés entièrement);
- K < 10⁴: on considère que la réaction est non totale, équilibrée, ou limitée (les réactifs ne sont pas entièrement consommés).

TAUX D'AVANCEMENT FINAL τ_f

Le taux d'avancement final d'une réaction permet de savoir si une réaction est totale ou équilibrée et donne une indication sur le rendement auquel on pourrait s'attendre. Il est défini par :

 $\tau_{\mathbf{f}} = \frac{\mathbf{x}_{\mathbf{f}}}{\mathbf{x}_{\mathbf{max}}}$ $0r: \ 0 \le \mathbf{x}_{\mathbf{f}} \le \mathbf{x}_{\mathbf{max}} \Leftrightarrow 0 \le \tau_{\mathbf{f}} = \frac{\mathbf{x}_{\mathbf{f}}}{\mathbf{x}_{\mathbf{max}}} \le 1$

x_f : avancement déterminé lorsque la réaction est terminée (elle n'évolue

xmax : avancement de la réaction si la réaction était totale et que le réactif limitant était consommé entièrement.

(si $\tau_f = 0$: il n'y a pas de transformation

si $0 \le \tau_f \le 1$: la transformation est non totale (ou limitée, ou équilibrée)

si $\tau_f = 1$: la transformation est totale

EXEMPLE:

Equation de la réaction :		CH ₃ COOH _(aq)	$+ H_2O_{(1)} -$	• CH ₃ COO _(aq) +	$ H_3O^+_{(aq)}$
<u>Etat du</u> <u>système</u>	Avancement de la réaction	Quantités de matière présentes dans le système			
Initial	x = 0	0,010	excès	0	0
En cours	×	0,010 - x	excès	x	×
Final	$x_{\rm f}$	$0.010 - x_f$	excès	$x_f = 4,0.10^{-5}$	$x_f = 4,0.10^{-5}$

$$\tau_f = \frac{4,0.10^{-5}}{0,010}$$

$$\Rightarrow \tau_f = 4,0.10^{-3} \text{ ou } 0,40\%$$

⇒ réaction très limitée

Volume de la solution : $V_S = 10,0 \text{ mL}$; concentration en acide éthanoïque : 1,0 mol/L.

L'ESSENTIEL

Sens direct - sens indirect: lors d'une transformation chimique, les réactifs se transforment en produits mais dans le même temps, la réaction inverse se produit. Les vitesses de ces réactions n'ont pas forcément la même valeur.

> $v_{direct} > v_{indirect} \Rightarrow sens direct$ $v_{direct} < v_{indirect} \Rightarrow sens indirect$ (v_{direct} = v_{indirect} ⇒ état d'équilibre

 $\underline{\text{Equation de réaction}} \colon aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftarrows cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

Constante d'équilibre K (dépend de la température T) :

$$K = \frac{[C]_{\acute{eq}}^c, [D]_{\acute{eq}}^d}{[A]_{\acute{eq}}^a, [B]_{\acute{eq}}^b}$$

 $\mathbf{K} = \frac{[\mathbf{C}]_{\acute{\mathbf{eq}}}^{\mathbf{c}}, [\mathbf{D}]_{\acute{\mathbf{eq}}}^{\mathbf{d}}}{[\mathbf{A}]_{\acute{\mathbf{eq}}}^{\mathbf{a}}, [\mathbf{B}]_{\acute{\mathbf{eq}}}^{\mathbf{b}}} \quad \begin{cases} \mathsf{K} < 10^4 \Rightarrow \mathsf{r\'eaction} \; \mathsf{\'equilibr\'ee} \\ \mathsf{K} > 10^4 \Rightarrow \mathsf{r\'eaction} \; \mathsf{totale} \end{cases}$

Réaction d'un acide dans l'eau: $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$

Constante d'acidité K_A (dépend de la température T) :

$$\mathbf{K_A} = \frac{[\mathbf{A}^-]_{\acute{\mathbf{e}}\mathbf{q}} \cdot [\mathbf{H_3O^+}]_{\acute{\mathbf{e}}\mathbf{q}}}{[\mathbf{AH}]_{\acute{\mathbf{e}}\mathbf{q}} \cdot \mathbf{c}^{\circ}}$$

Autoprotolyse de l'eau: $2H_2O_{(1)} \rightleftarrows HO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$ Produit ionique de l'eau K, (dépend de la température T) :

$$K_e = \frac{[HO^-]_{\acute{eq}} \cdot [H_3O^+]_{\acute{eq}}}{(c^{\circ})^2}$$

Equation de réaction: $aA_{(aq)} + bB_{(aq)} \rightleftharpoons cC_{(aq)} + dD_{(aq)}$

Quotient de réaction Q_{rt}-à chaque instant t :

$$Q_{r,t} = \frac{[C]_t^c, [D]_t^d}{[A]_t^a, [B]_t^b} et \boxed{Q_{r,éq} = K}$$

 $Q_{rt} < K \Rightarrow sens direct$ $Q_{r,t} > K \Rightarrow sens indirect$ $Q_{r,t} = K \Rightarrow \text{\'etat d'\'equilibre}$

Taux d'avancement final τ_f d'une réaction :

$$\boxed{ \boldsymbol{\tau_f} = \frac{\mathbf{X_f}}{\mathbf{X_{max}}} \left\{ \begin{matrix} \tau_f = 0 : \text{pas de transformation} \\ 0 \leq \tau_f \leq 1 : \text{ transformation \'equilibr\'ee} \\ \tau_f = 1 : \text{ transformation totale} \end{matrix} \right.}$$

III. Cas des réactions d'oxydoréduction

1 - Oxydants et réducteurs

Lors d'une réaction d'oxydoréduction, un espèce chimique appelée réducteur donne un ou plusieurs électrons à un oxydant. Le transfert d'électrons a donc toujours lieu du réducteur vers l'oxydant.

Un petit moyen mnémotechnique pour s'en souvenir :

- · un réducteur a bon cœur, il donne ses électrons :
- un oxydant est méchant, il prend les électrons.

Un réducteur est d'autant plus efficace qu'il peut perdre facilement ses électrons. Les éléments du bloc s du tableau périodique (deux premières colonnes) peuvent facilement céder leurs électrons et sont donc de très bons réducteurs.

Les métaux possèdent des électrons dans leur couche de conduction qu'ils peuvent aussi facilement céder et sont donc de bons réducteurs également.

Pour les oxydants, c'est un peu plus compliqué... il faudra donc juste connaître les espèces chimiques situées dans le tableau ci-dessous :



7-d0300d3 .					
Espèce chimique	Caractère	Utilisation			
Ion hypochlorite ClO-	Oxydant	Eau de Javel			
Dioxygène O₂	Oxydant	Pile à combustible, respiration			
Dichlore Cl 2	Oxydant	Agent blanchissant, désinfectant			
Acide ascorbique C ₆ H ₈ O ₆	Oxydant	Vitamine C			
Dihyrogène H₂	réducteur	Pile à combustible			
Lithium	réducteur	Pile au lithium			
Magnésium	réducteur	Flash des appareils du 19ème siècle			

2 - Les piles

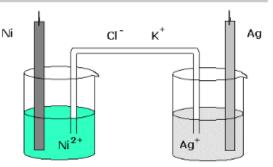
Une pile est constituée de deux compartiments distants appelés demi-piles. Ces dernière sont reliées par un séparateur appelé pont salin.

Une demi-pile contient les deux espèces d'un couple oxydant-réducteur.

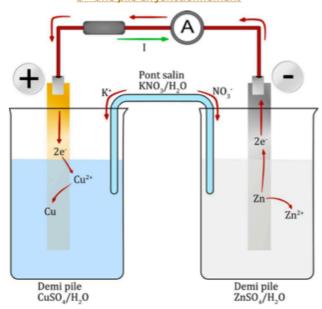
Le pont salin permet le transferts d'ions d'une demi-pile à un autre.

a - Un exemple de pile

- Ici une demi pile est constituée du couple Ni²⁺/Ni et une autre du couple Ag⁺/Ag
- Le pont salin contient des ions (ici les ions Cl⁻ et K⁺) afin de permettre au courant de circuler à l'intérieur de la pile.
- La pile entre en fonctionnement lorsque ses deux bornes sont liées électriquement.



b - Une pile en fonctionnement



Lorsque l'on relie électriquement les deux demi-piles, un circuit électrique est alors crée via le pont salin :

- Une réduction a lieu dans une des demi-piles
- · Une oxydation a lieu dans l'autre demi-pile

Dans l'exemple ci-contre, on a les réactions suivantes :

- A la borne : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^{-}$
- A la borne + : Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu
- La réaction bilan est donc : Zn + Cu²⁺ → Zn²⁺ + Cu

En réalité, un pile en fonctionnement contient un système chimique qui n'est pas à l'équilibre. Le quotient de réaction Q_r de ce système est inférieur à sa constante d'équilibre K.

Dans l'exemple ci-contre, avec des concentrations en $CuSO_4$ et en $ZnSO_4$ de 10^{-2} mol.L⁻¹, on a :

$$Q_r = \frac{a_{Zn^2} \times a_{Cu}}{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}} = \frac{10^{-2} \times 1}{1 \times 10^{-2}} = 1$$
 alors que la constante d'équilibre K vaut 10^{37} ...

c - Caractéristiques d'une pile

- **Tension à vide :** c'est la valeur absolue de la tension mesurée entre les deux électrodes de la pile lors qu'aucun courant ne circule. On peut la mesurer simplement avec un voltmètre.
- Capacité de la pile : La capacité d'une pile correspond à la quantité d'électricité disponible. Elle se calcule avec la formule suivante :

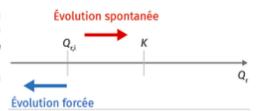
$$Q_{\text{élec}} = n(e^{-}) \times N_A \times e$$
 avec $n(e^{-}) = n(e^{-}) \times N_A \times e$ avec $n(e^{-$

Remarque : pour calculer la quantité de matière d'électrons échangés n(e), il faut savoir quel est le réactif limitant puis utiliser la demi-équation le concernant afin de connaître le nombre d'électrons échangés.

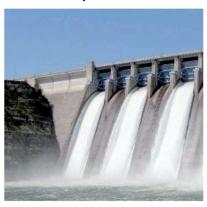
La transformation forcée. Électrolyse. IV.

Dans certaines conditions, il est possible de de forcer le sens d'évolution d'une transformation chimique en apportant de l'énergie au système. De cette façon, on éloigne donc le quotient de réaction Q, de la constante

L'énergie apportée peut-être électriquement (cas des électrolyseurs), ou par rayonnement (cas de la photosynthèse)



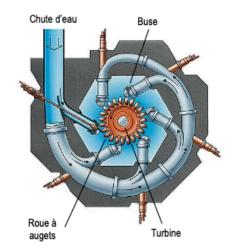
1. Principe



Dans une retenue d'eau, la chute d'eau du barrage libère spontanément de l'énergie : la masse d'eau, en tombant, convertit son énergie potentielle en énergie cinétique. Cette énergie peut être récupérée par une turbine.

La turbine entraînée par la chute d'eau transmet son mouvement de rotation à un alternateur qui convertit cette énergie mécanique (cinétique) en énergie électrique.

Le rôle de la turbine est de transformer l'énergie cinétique de l'eau en énergie mécanique, de manière à faire tourner un alternateur. L'alternateur, à son tour, transforme l'énergie mécanique en énergie électrique.



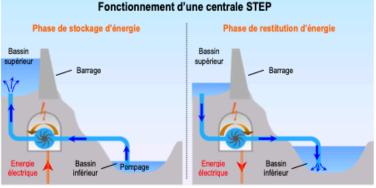
Le système (eau du barrage) perd de l'énergie dans la chute. Cette énergie est libérée spontanément et peut être facilement récupérée. C'est aussi le cas du système {produits chimiques} dans une pile qui libère spontanément de l'énergie chimique en créant un mouvement d'électrons dans le circuit électrique branché sur la pile.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Libération d'énergie chimique

Il est cependant possible de forcer ce genre de transformations spontanée à se faire dans l'autre sens. Dans le cas d'une retenue d'eau, les Stations de Transfert d'Energie par Pompage (ou STEP) possèdent deux réservoirs situés à des altitudes différentes. Elles peuvent stocker de l'énergie sous forme potentielle en pompant l'eau du réservoir inférieur vers le réservoir supérieur lorsque la demande ou le coût de en énergie est peu élevé. Inversement lorsque la demande est forte ou le prix du kWh élevé, elles restituent de l'électricité au réseau en turbinant l'eau du réservoir supérieur.

La transformation est ici forcée, et elle nécessite un apport d'énergie amenant un stockage de cette dernière.



En France, la première centrale fonctionnant sur ce principe est celle du Lac Noir dans les Vosges. Elle utilisait le surplus de l'énergie de nuit de la centrale hydroélectrique de Kembs.

On peut donc faire de même dans le cas d'un accumulateur électrique (ou pile rechargeable) : on force la réaction spontanée à se faire dans l'autre sens en injectant de l'énergie électrique. La transformation qui a alors lieu dans la pile est forcée (z spontanée) et permet de stocker à nouveau de l'énergie chimique dans la batterie.



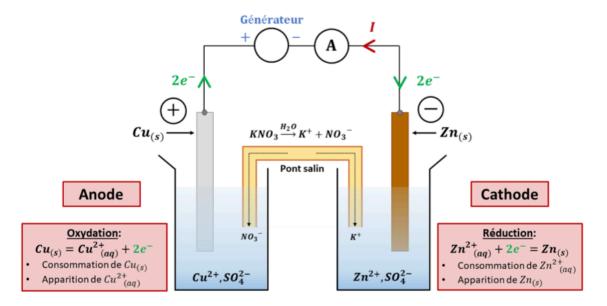
2. L'électrolyse

Transformation forcée

Lors d'une transformation chimique forcée, le système évolue dans le sens inverse de l'évolution spontanée. Cela ne peut se réaliser qu'à condition d'apporter de l'énergie extérieure pour forcer la réaction à aller dans ce sens.

Pour une réaction d'oxydoréduction, les rôles de la cathode et de l'anode sont alors inversés: on parle d'électrolyse.

Lors d'une électrolyse, le fonctionnement est inversé par rapport au cas de la pile : les électrons ne sont plus libérés spontanément par la transformation chimique, ils sont apportés par un générateur de manière à inverser le rôle des électrodes et forcer la réaction chimique à se faire dans l'autre sens.



3. Bilan quantitatif de l'électrolyse

Bilan quantitatif

Comme pour la pile électrochimique, on définit de la même manière la charge électrique ou capacité Q de la manière suivante :

$$Q = I \times \Delta t = n(e^{-})x_{f}\mathcal{F}$$

I l'intensité du courant électrique délivré par le générateur (en A)

 Δt la durée (en s)

Q la capacité (en C)

 $n(e^{-})$ le nombre d'électrons échangés (sans unité)

 x_f l'avancement final (en mol)

 $\vec{\mathcal{F}} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday

4. Energie chimique

1 – Stockage et conversion d'énergie chimique

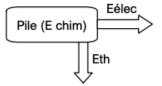
L'énergie chimique correspond à l'énergie qui peut être libérée lorsque les liaisons entre les atomes de molécules sont rompues.

Lors du stockage d'énergie chimique, on utilise une réaction forcée, alors que lors de sa conversion en un autre type d'énergie, la réaction est spontanée

2 – Quelques dispositifs à connaître

a - Pile

Une pile est un dispositif de conversion d'énergie chimique en énergie électrique. Les pertes sont essentiellement des pertes thermiques.

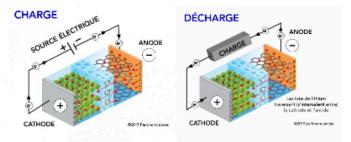


b - Accumulateur

Un accumulateur (appelé aussi batterie ou pile rechargeable) est un dispositif de stockage et de conversion d'énergie chimique. On peut donc le charger en forçant une réaction chimique, puis lors de sa décharge, c'est la réaction chimique inverse qui se produit spontanément.

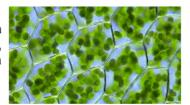
De nombreux accumulateurs sont utilisés au quotidien : batterie de démarrage de voiture au plomb, batterie de smartphone au lithium, accumulateurs nickel-cadmium en remplacement de piles, pile à combustible...

Exemple d'une batterie au lithium :



c - Organismes chlorophylliens

Tous les organismes vivants ont besoin d'énergie. Ils l'obtiennent majoritairement à partir des sucres comme le glucose. Les transformations chimiques sont complexes, mais tout se passe comme si les sucres étaient oxydés par le dioxygène ; il y a libération d'énergie, et formation d'eau et de dioxyde de carbone :



 $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$ (réaction spontanée)

Durant la nuit, les végétaux consomment ces sucres pour obtenir de l'énergie. Lorsque la lumière du Soleil les éclaire, les végétaux chlorophylliens réalisent la transformation inverse : c'est la photosynthèse. Grâce à l'énergie transportée par la lumière du Soleil, l'eau et le dioxyde de carbone sont transformés en sucres et en dioxygène, ce qui leur permet de stocker de l'énergie sous forme chimique :

 $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$ (réaction forcée)

Sources: https://www.aquaportail.com/, https://www.maxicours.com/, https://www.lelivrescolaire.fr/

Ce qu'il faut retenir



Règle générale

1)

L'anode donne des électrons, et La cathode capte des électrons.

Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.



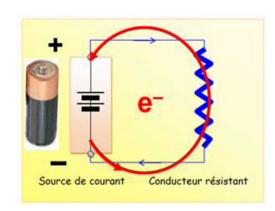
Cas de la pile (générateur de courant)

Le sens conventionnel du courant (flèches bleues) va de la borne + à la borne -. Les électrons (cercle rouge) vont dans l'autre sens.

2)

C'est de la borne moins que sont émis les électrons (anode); ils retournent dans la pile par la borne + (cathode). La dénomination anode et cathode est peu utilisée pour une pile.

Image: la pile joue bien au basket: lancement de balles e- par une borne moins et récupération à l'autre borne. Un panier de plus à la borne plus.



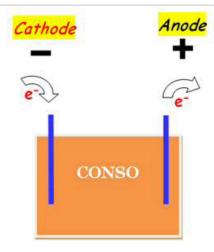
Suite >>>

Cas de l'électrolyse (consommateur de courant)

Image: l'électrolyse joue au basket en récupération: elle reçoit les balles e- dans son panier et relance les balles vers l'extérieur.

3)

La borne qui reçoit (capte) les électrons est la cathode et elle est banchée à la borne - de la pile. La borne qui émet (donne) les électrons est l'anode et elle est branchée à la borne + de la pile. Le vocable anode / cathode est souvent utilisé dans ce cas.



Electrolyse de l'eau



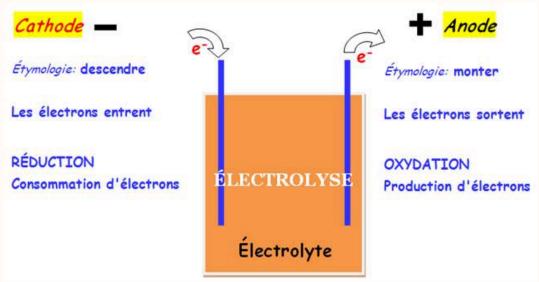
- Mettons de l'eau et un sel (sulfate de sodium, par exemple); le sel n'a pour unique fonction que de rendre la solution conductrice du courant. Deux électrodes sont plongées dans la solution. Un générateur de courant continu alimente les deux bornes.
- La cathode capte les électrons. C'est l'endroit par où entrent les électrons, injectés par le circuit extérieur.

Pour l'électrolyse te pour tous les appareils consommateurs d'électricité, c'est l'électrode négative.

On retient en disant MOKA pour Moins-Cathode (en se souvenant que c'est le contraire pour une pile)

- Alors:
 - La cathode (-) attirent les cations H+; il a production <u>d'hydrogène</u>;
 - L'anode (+) attirent les anions (O-); il y a production d'oxygène.

Illustration



La réaction chimique s'écrit:

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

On note que la réaction produit deux fois plus d'hydrogène que d'oxygène.

Les cations et les anions sont des ions; des atomes qui ont respectivement gagné ou perdu des <u>électrons</u>. Le flux des électrons de la cathode (-) vers l'anode (+) créé le courant électrique.

Générateurs et consommateurs de courant continu



GÉNÉRATEUR débitant dans un récepteur CONSOMMATEUR de courant continu

Rappel: toujours!

L'anode donne des électrons, et La cathode capte des électrons.

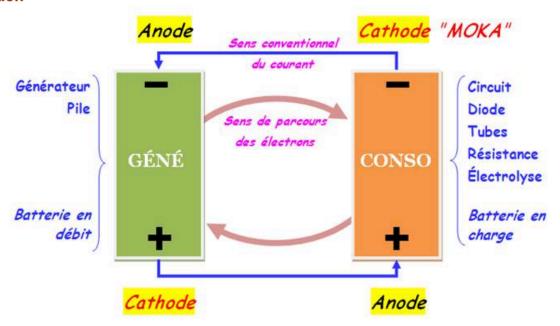
Les électrons circulent de l'anode vers la cathode.



Ne pas confondre: Anode et Cathode ne veulent pas dire bornes Plus et Moins.

- Pour une pile, le sens conventionnel du courant va du + vers le et les électrons dans l'autre sens: c'est la borne moins qui émet les électrons (anode).
- Pour l'électrolyse, l'électrode reliée au de la pile, capte les électrons qui arrivent, c'est la cathode. On le retient en disant Moka.

Illustration



Consommation ou Génération

- Inversion cathode et anode selon que le dispositif électronique est
 - Générateurs de courant: piles ou batterie d'accumulateurs en train de fournir du courant.
 - Consommateurs de courant: un composant électronique, un tube diode, un bain d'électrolyse ou une batterie, mais cette fois-ci en charge.

On y peut ajouter sans limitation:

- Tube à rayon cathodique
- Tube électronique: triode, pentode
- Tube à rayon X,
- Plus curieux: anode sacrificiel sur les bateaux.

Anode ou cathode

 Ces dénominations sont surtout utilisées pour les circuits consommateurs, notamment l'électrolyse. Dans ce cas, la cathode est "moins" en abrégé MOKA pour MOINS CATHODE (moyen mnémotechnique).

Sens du courant

- Le sens conventionnel (arbitraire depuis Benjamin Franklin) va de la borne "+" du générateur pour revenir par sa borne "-".
- Par contre, les électrons (e-) circulent selon le sens inverse:
 - Produits par la borne "-" du générateur, les électrons entrent par la borne "-" du
 - Issus de la borne "-" du circuit, les électrons rentrent au bercail au "+" du générateur.
 - Le "+" de la pile attire les électrons e-.

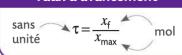
Batterie ou pile rechargeable

 Du fait de leur réversibilité ces dispositifs sont soit générateur de l'électricité soit consommateur de l'électricité.

L'essentiel

La transformation totale

Taux d'avancement



Transformation totale

$$x_f \approx x_{\text{max}} \text{ ou } \tau = 1$$

 $a \land (aq) + b \land (aq) \rightarrow c \land (aq) + d \land (aq)$

Transformation non totale

$$x_f < x_{max}$$
 ou $0 < \tau < 1$
 $a \land (aq) + b \land B(aq)$ sens direct $c \land C(aq) + d \land D(aq)$
sens inverse

L'évolution spontanée d'un système chimique

Système chimique

$$a \land (aq) + b \land (aq) \rightleftharpoons c \lor (aq) + d \lor (aq)$$

• Quotient de réaction Q_r (sans unité) :

$$Q_{r} = \frac{\left(\frac{[C]}{c^{\circ}}\right)^{c} \times \left(\frac{[D]}{c^{\circ}}\right)^{d}}{\left(\frac{[A]}{c^{\circ}}\right)^{a} \times \left(\frac{[B]}{c^{\circ}}\right)^{b}}$$

• Constante d'équilibre K (sans unité): $K = Q_{r,éq}$

Hors état d'équilibre

$$Q_r \neq K$$

Évolution vers un état d'équilibre :

$$a A(aq) + b B(aq)$$
 sens direct $c C(aq) + d D(aq)$ sens inverse



Évolution dans le sens direct de l'équation

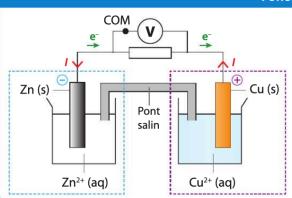
Évolution dans le sens inverse de l'équation

État d'équilibre

$$Q_{r,\acute{e}q} = K$$

Le transfert spontané d'électrons

Fonctionnement d'une pile



- 1. Le signe de la tension lue indique la polarité de la pile.
- Dans le circuit extérieur à la pile, les électrons circulent de la borne

 à la borne

 . Le sens conventionnel du courant est inverse.
- 3. Borne ⊕ : gain d'électrons, donc réduction. Borne ⊖ : perte d'électrons, donc oxydation.
- 4. Capacité électrique Q_{max}:

$$Q_{\text{max}} = n(e^{-})_{\text{max}} \times N_{A} \times e$$

$$C \quad \text{mol} \quad \text{mol}^{-1} \quad C$$

5. Le pont salin assure la neutralité des solutions et ferme le circuit.

Réducteurs usuels

• Métaux

Exemples: métaux du blocs, tel que le lithium Li(s).

• Dihydrogène H₂ (g).

Oxydants usuels

Dioxygène $O_2(g)$; dichlore $C\ell_2(g)$; acide ascorbique; ion hypochlorite $C\ell O^-(aq)$.

