

Évolution forcée

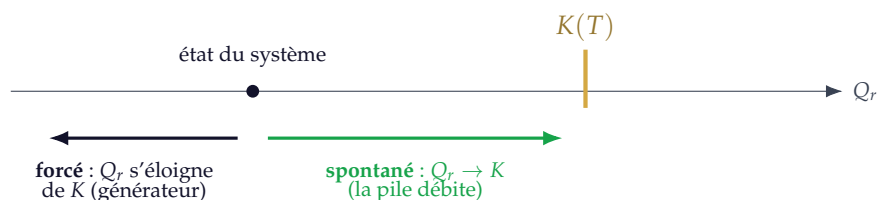
TERMINALE

1 Forcer le sens d'évolution

Au chapitre 4, un système hors équilibre évoluait **spontanément** vers $Q_r = K$. C'est ce que fait une pile, jusqu'à s'user. Rien n'oblige pourtant un système à rester livré à lui-même.

Définition

Une **transformation forcée** se produit dans le sens **opposé** au sens d'évolution spontanée. Elle exige un apport extérieur d'énergie : ici, un **générateur** qui impose la circulation du courant.



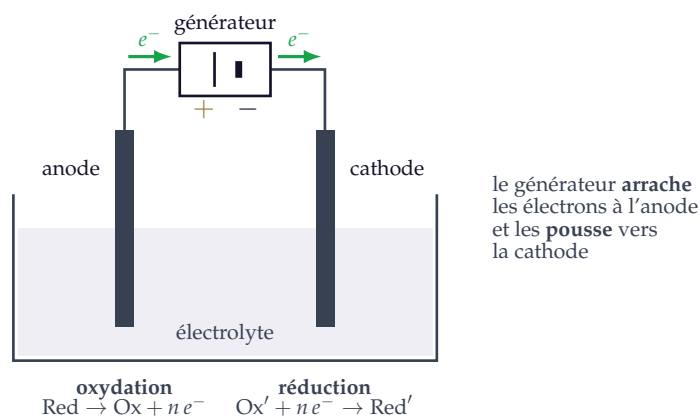
Propriété

Tant que le générateur impose son courant, le quotient de réaction **s'éloigne** de la constante d'équilibre. Dès qu'on coupe le générateur, le système repart spontanément dans l'autre sens.

2 Constitution et fonctionnement d'un électrolyseur

Définition

Un **électrolyseur** est constitué d'une cuve contenant un **électrolyte** (solution ionique ou sel fondu), de deux **électrodes** et d'un **générateur** qui impose le sens du courant. La transformation forcée qui s'y produit est une **électrolyse**.



Propriété

Les règles ne changent jamais : l'**anode** est le siège de l'**oxydation**, la **cathode** celui de la **réduction** — dans une pile comme dans un électrolyseur. Ce qui change, c'est la *polarité* :

	Pile	Électrolyseur
Évolution	spontanée	forcée
Énergie	chimique → électrique	électrique → chimique
Anode (oxydation)	borne –	reliée au + du générateur
Cathode (réduction)	borne +	reliée au – du générateur

Retenez le sens physique plutôt que la polarité : les électrons *partent* toujours de l'électrode où se produit l'oxydation. Dans un électrolyseur, c'est le générateur qui vient les y arracher — d'où le signe + de son côté.

3 Identifier les produits formés**Électrolyse de l'eau**

On électrolyse une solution aqueuse de sulfate de sodium ($\text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$), ajoutée uniquement pour rendre l'eau conductrice. Deux électrodes de graphite sont reliées à un générateur.

Observations : un dégagement gazeux apparaît aux **deux** électrodes ; le gaz recueilli à la cathode occupe un volume **deux fois plus grand**. Il détone à l'approche d'une flamme, tandis que celui de l'anode ravive une bûchette incandescente.

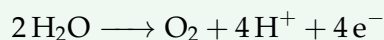
Méthode — Écrire les réactions aux électrodes

1. Le test à la flamme identifie H_2 à la cathode, le test à la bûchette O_2 à l'anode. Les ions Na^+ et SO_4^{2-} ne réagissent pas : ce sont des **spectateurs**.

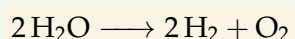
2. À la **cathode**, il y a réduction — l'eau y capte des électrons :



3. À l'**anode**, il y a oxydation — l'eau y cède des électrons :



4. Pour le bilan, on multiplie la première demi-équation par 2 afin d'échanger le *même* nombre d'électrons, puis on additionne. Les H^+ et les HO^- formés se neutralisent :



5. Contrôle : le bilan prévoit deux fois plus de H_2 que de O_2 , ce qui explique le rapport de volumes observé. ✓

4 Relier durée, intensité et quantités de matière

Propriété

La charge électrique qui traverse l'électrolyseur pendant la durée Δt sous une intensité constante I vaut

$$Q = I \times \Delta t = n(e^-) \times F$$

avec Q en coulombs, I en ampères, Δt en **secondes** et $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$. La demi-équation donne ensuite le lien entre $n(e^-)$ et la quantité de produit formé.

Constante de Faraday $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$; volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience $V_m = 24,0 \text{ L/mol}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$.

Méthode — Volumes de gaz produits par une électrolyse

L'électrolyse précédente fonctionne sous $I = 2,0 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 30 \text{ min}$.

1. Convertir la durée en secondes, puis calculer la charge :

$$\Delta t = 30 \times 60 = 1800 \text{ s} \quad Q = 2,0 \times 1800 = 3,6 \times 10^3 \text{ C}$$

2. En déduire la quantité d'électrons échangés :

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{3,6 \times 10^3}{9,65 \times 10^4} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Lire les demi-équations : 2 électrons par H_2 formé, 4 par O_2 .

$$n(\text{H}_2) = \frac{n(e^-)}{2} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad n(\text{O}_2) = \frac{n(e^-)}{4} = 9,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4. Convertir en volumes avec $V = n V_m$:

$$V(\text{H}_2) = 1,9 \times 10^{-2} \times 24,0 = 0,45 \text{ L} \quad V(\text{O}_2) = 9,3 \times 10^{-3} \times 24,0 = 0,22 \text{ L}$$

5. Contrôle : le rapport vaut bien 2. ✓

! L'erreur la plus coûteuse du chapitre est d'oublier de convertir la durée en **secondes**, ou de diviser $n(e^-)$ par le mauvais coefficient. Ce coefficient se lit *toujours* sur la demi-équation de l'électrode concernée, jamais sur le bilan.

5 Stocker et convertir l'énergie chimique

Définition

Un **accumulateur** est un dispositif *réversible* : il fonctionne en pile lorsqu'il se décharge (évolution spontanée, chimique $\rightarrow$ électrique) et en électrolyseur lorsqu'on le recharge (évolution forcée, électrique $\rightarrow$ chimique).

Propriété

La **capacité** d'un accumulateur s'exprime couramment en ampère-heures : $1 \text{ A h} = 1 \times 3600 = 3600 \text{ C}$.

Méthode — Charge d'une batterie

Une batterie de téléphone porte l'indication 4000 mA h. On la recharge sous une intensité constante $I = 2,0 \text{ A}$.

1. Charge totale à fournir :

$$Q = 4,0 \text{ A h} = 4,0 \times 3600 = 1,4 \times 10^4 \text{ C}$$

2. Durée théorique de la charge :

$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{1,44 \times 10^4}{2,0} = 7,2 \times 10^3 \text{ s} = 2,0 \text{ heures}$$

3. Quantité d'électrons déplacés :

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{1,44 \times 10^4}{9,65 \times 10^4} = 0,15 \text{ mol}$$

4. En pratique la charge est plus longue : l'intensité est réduite en fin de charge pour ménager la batterie, et une partie de l'énergie est dissipée par effet Joule.

Propriété

Trois façons de convertir et de stocker de l'énergie chimique :

- la **pile** — conversion en un seul sens, non rechargeable ;
- l'**accumulateur** — conversion réversible, base des véhicules électriques et de l'électronique portable ;
- les **organismes chlorophylliens** — la photosynthèse convertit l'énergie lumineuse en énergie chimique stockée dans le glucose. C'est le stock d'énergie chimique le plus important de la planète.

Enjeux sociétaux. Les accumulateurs concentrent des ressources rares (lithium, cobalt, nickel) dont l'extraction a un coût environnemental et social élevé ; leur **recyclage** est donc un enjeu majeur. Par ailleurs, recharger une batterie n'est « propre » que si l'électricité utilisée l'est : le bilan carbone d'un véhicule électrique dépend directement du mix électrique du pays où il roule.

À retenir

- Une transformation **forcée** va dans le sens opposé au sens spontané : Q_r **s'éloigne** de K tant que le générateur impose le courant.
- Dans un électrolyseur comme dans une pile : **anode** $\rightarrow$ **oxydation**, **cathode** $\rightarrow$ **réduction**. Seule la polarité change.
- L'anode d'un électrolyseur est reliée à la borne + du générateur.
- $Q = I \Delta t = n(e^-) F$, avec Δt en **secondes** et $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C/mol}$.
- Le nombre d'électrons par produit formé se lit sur la **demi-équation** de l'électrode.
- Un **accumulateur** est une pile lorsqu'il se décharge, un électrolyseur lorsqu'il se recharge. $1 \text{ A h} = 3600 \text{ C}$.
- **Piège** : l'anode n'est pas « la borne moins ». Elle est l'électrode où l'oxydation a lieu — sa polarité dépend du dispositif.