

1 Transformations forcées

► Évolution spontanée d'un système chimique

■ On souhaite observer l'évolution d'un système chimique composé des quatre espèces constituant les deux couples oxydant-réducteur $I_2(aq) / I^-(aq)$ et $Zn^{2+}(aq) / Zn(s)$.

Pour cela, dans un bécher, on mélange le même volume $V = 20\text{ mL}$ de trois solutions aqueuses de concentration en quantité de matière identique $c = 0,015\text{ mol} \cdot L^{-1}$: une solution de diiode $I_2(aq)$, une solution d'iodure de potassium ($K^+(aq), I^-(aq)$) et une solution de sulfate de zinc ($Zn^{2+}(aq), SO_4^{2-}(aq)$). On rajoute ensuite 20 mg de poudre de zinc dans le bécher (FIG. 1A).

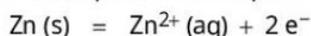
■ La concentration initiale en quantité de matière de chaque espèce en solution est :

$$[Zn^{2+}(aq)]_i = [I_2(aq)]_i = [I^-(aq)]_i = \frac{n_i}{V_{\text{total}}} = \frac{c \cdot V}{V_{\text{total}}}$$

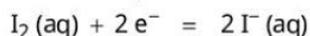
AN : $[Zn^{2+}(aq)]_i = [I_2(aq)]_i = [I^-(aq)]_i = \frac{0,015 \times 0,020}{0,060} = 0,0050\text{ mol} \cdot L^{-1}$

Au bout de quelques minutes, la solution initialement jaune-orangée devient quasiment incolore et du zinc disparaît (FIG. 1B).

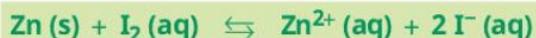
■ L'oxydation du zinc se traduit par la demi-équation :



Le diiode est réduit selon la demi-équation :



L'équation de la réaction s'écrit :



■ À 25 °C, la constante d'équilibre qui lui est associée est : $K(T) = 10^{46}$.

■ Le quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial de ce système vaut :

$$Q_{r,i} = \frac{[Zn^{2+}(aq)]_i \cdot [I^-(aq)]_i^2}{[I_2(aq)]_i}$$

AN : $Q_{r,i} = \frac{0,0050 \times 0,0050^2}{0,0050} = 2,5 \times 10^{-5}$

Puisque $Q_{r,i} < K(T)$, le système va évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation écrite ci-dessus jusqu'à atteindre un état d'équilibre.



A État initial



B État final

FIG. 1 Évolution spontanée du système chimique.

► Évolution forcée

Un générateur de tension continue peut forcer un système chimique à évoluer dans le sens opposé à son sens d'évolution spontanée.

■ Le mélange précédent est versé dans un tube en U et on place une électrode de graphite à chaque ouverture. On relie ces électrodes à un générateur délivrant une tension continue de 6,0 V (FIG. 2).

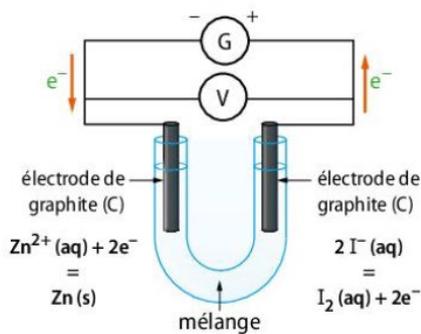


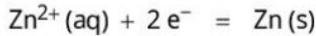
FIG. 2 Montage expérimental pour observer l'évolution forcée. ►



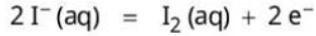
• Forcer le sens d'évolution d'un système

Après quelques minutes, on observe un dépôt métallique gris sur une des électrodes et la solution, au voisinage de l'autre électrode, prend une teinte jaune-orangée due au diiode formé (FIG. 3).

■ Les électrons libérés par la borne négative du générateur sont captés par les ions zinc Zn^{2+} (aq) au niveau de l'électrode et se transforment en métal zinc Zn (s). Cette **réduction** est modélisée par la demi-équation :



■ Les électrons qui entrent par la borne positive du générateur sont libérés au niveau de l'électrode par les ions iodure I^- (aq) pour se transformer en diiode I_2 (aq). Cette **oxydation** est modélisée par la demi-équation :



■ Le système chimique évolue dans le sens opposé à celui de la transformation spontanée rencontrée précédemment.



FIG. 3 État final obtenu lors de l'évolution forcée.

2 L'électrolyseur

► Constitution et fonctionnement

■ Un électrolyseur (FIG. 4) est constitué d'une cuve contenant deux électrodes.

Dans un **électrolyseur** relié à un générateur de tension continue se produit une transformation d'oxydoréduction forcée, appelée **électrolyse**, au cours de laquelle le système évolue dans le **sens opposé** à celui qui serait spontanément observé.

L'électrode où se produit l'**oxydation** est l'**anode**. Elle est reliée à la **borne positive du générateur** qui capte les électrons produits lors de l'oxydation d'une espèce chimique.

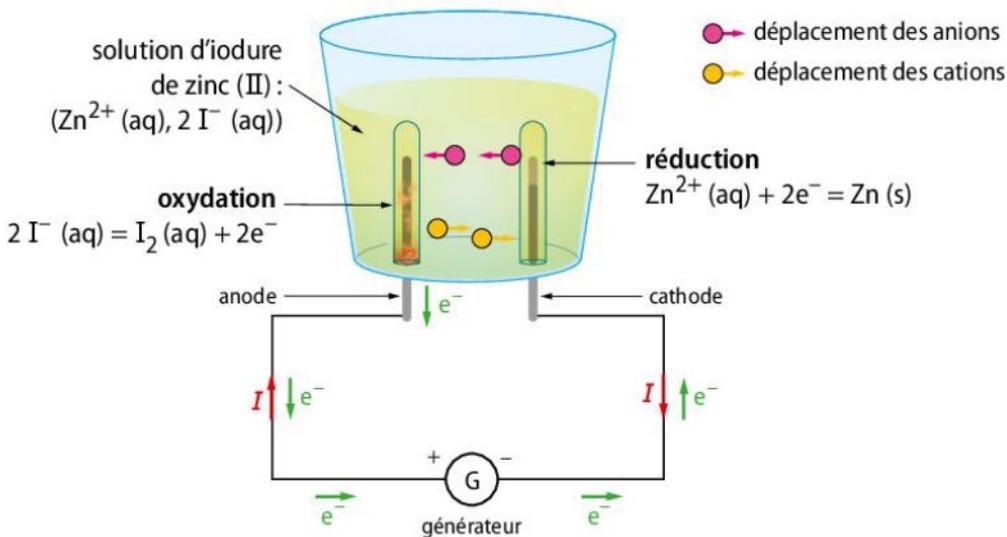
L'électrode où se produit la **réduction** est la **cathode**. Elle est reliée à la **borne négative du générateur** qui fournit les électrons nécessaires à la réduction.



FIG. 4 Électrolyseur en cours de fonctionnement.

EXEMPLE

La transformation forcée étudiée au paragraphe 1 est mise en œuvre ci-dessous dans un électrolyseur.



► Quantité de charges électriques mise en jeu

■ Lors d'une électrolyse de durée Δt réalisée à l'aide d'un générateur délivrant un courant d'intensité constante I , le système est traversé par une **quantité de charges électriques** q donnée par :

$$q = I \cdot \Delta t$$

quantité de charges électriques (en C) → $q = I \cdot \Delta t$

intensité du courant délivré par le générateur (en A) → I

durée de l'électrolyse (en s) → Δt

■ Cette quantité de charges électriques q est liée à la quantité de matière d'électrons échangés $n(e^-)$ lors de l'électrolyse.

$$q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$$

quantité de charges électriques (en C) → $q = n(e^-) \cdot N_A \cdot e$

quantité de matière d'électrons échangés durant l'électrolyse (en mol) → $n(e^-)$

charge élémentaire (en C) → e

constante d'Avogadro → N_A

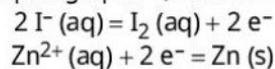
REPÈRES

- La charge élémentaire est $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C.
- La constante d'Avogadro est $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹.

► Variations de quantité de matière

■ En connaissant la quantité de matière d'électrons échangés lors de l'électrolyse, on peut suivre l'avancement de la réaction, donc suivre les variations de quantités de matière pendant la transformation forcée.

Pour l'électrolyse étudiée au paragraphe 1, en utilisant les deux demi-équations :



on peut écrire :

$$n(I_2)_{\text{formé}} = \frac{1}{2} n(I^-)_{\text{consommé}} = \frac{1}{2} n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{2 N_A \cdot e}$$

$$n(Zn)_{\text{formé}} = n(Zn^{2+})_{\text{consommé}} = \frac{1}{2} n(e^-) = \frac{I \cdot \Delta t}{2 N_A \cdot e}$$

$n(e^-)$ étant la quantité d'électrons échangés au cours de l'électrolyse.

EXEMPLE

Un courant d'intensité $I = 500$ mA circule pendant une durée $\Delta t = 10$ min.

$$n(I_2)_{\text{formé}} = n(Zn)_{\text{formé}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 N_A \cdot e} = \frac{0,500 \times 10 \times 60}{2 \times 6,02 \times 10^{23} \times 1,6 \times 10^{-19}}$$

$$n(I_2)_{\text{formé}} = n(Zn)_{\text{formé}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(I^-)_{\text{consommé}} = 2 \times n(I_2)_{\text{formé}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(Zn^{2+})_{\text{consommé}} = n(Zn)_{\text{formé}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$



3 Stockage et conversion d'énergie chimique

■ Le stockage de l'énergie consiste à préserver une quantité d'énergie pour une utilisation future. Il est au cœur des enjeux actuels, qu'il s'agisse d'optimiser les ressources énergétiques ou d'en favoriser l'accès. Le stockage permet d'ajuster la production et la consommation d'énergie.

■ La diminution des réserves d'hydrocarbures, l'offre grandissante des appareils nomades, les problèmes liés à la pollution et au réchauffement climatique, poussent les chercheurs à développer des dispositifs dans lesquels s'effectue une conversion d'énergie chimique en énergie électrique.

► Les piles

Une **pile** est un dispositif chimique qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une **réaction d'oxydoréduction spontanée**.

EXEMPLE

- Le type de pile qui présente le plus d'intérêt pour les chercheurs est la pile à combustible dans laquelle le dihydrogène H_2 (g) réagit avec le dioxygène O_2 (g) de l'air pour produire de l'électricité en ne rejetant que de l'eau. Cette pile ne produit pas de gaz à effet de serre lors de son fonctionnement.
- L'inconvénient de ce type de pile est le coût et la pollution engendrée par la production du dihydrogène. Cependant de nouvelles techniques utilisant les énergies renouvelables comme les panneaux solaires (FIG. 5) laissent à penser que l'on pourrait résoudre ce problème.

► Les accumulateurs

Un **accumulateur** est une pile pouvant être rechargée grâce à une **électrolyse**.

■ Un accumulateur permet de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique lors de son utilisation, puis l'inverse lors de sa recharge.

EXEMPLE

Les accumulateurs lithium-ion sont les plus utilisés de nos jours. Ils peuvent être de très petite taille dans un téléphone portable ou assemblés par dizaines dans une voiture électrique (FIG. 6).

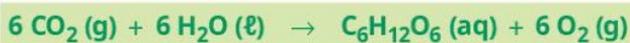
L'autonomie et la réduction de la taille de ces accumulateurs ne cessent de s'améliorer.

► Les organismes chlorophylliens

■ Lors de la **respiration**, le glucose $C_6H_{12}O_6$ que contient une plante subit en présence du dioxygène de l'air une **transformation chimique spontanée** modélisée par la réaction d'équation :



■ Dans la **journée**, grâce à la **chlorophylle** et à l'**énergie lumineuse**, la plante transforme l'eau qu'elle puise dans le sol et le dioxyde de carbone se trouvant dans l'atmosphère et capté par ses feuilles en glucose et en dioxygène selon la réaction d'équation :



Cette transformation, inverse de la précédente, n'est pas spontanée.

Les **végétaux chlorophylliens** sont capables de fabriquer eux-mêmes de la matière organique et de consommer du dioxyde de carbone (FIG. 7).

■ Ce phénomène est un élément essentiel pour limiter les émissions croissantes de dioxyde de carbone dues à l'activité humaine, donc pour lutter contre le réchauffement climatique.

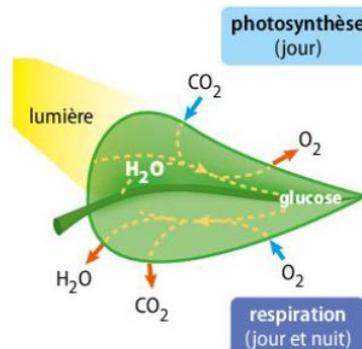


FIG. 5 Les panneaux solaires se trouvant sur le catamaran *Energy Observer* permettent de recharger les piles à combustible.



FIG. 6 Voiture électrique fonctionnant avec des batteries lithium-ion.



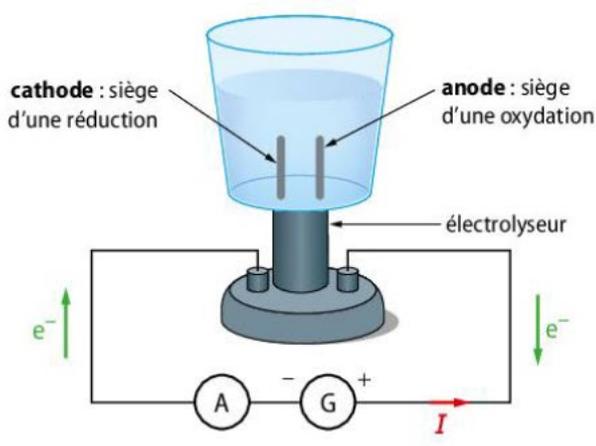
FIG. 7 La forêt amazonienne, le « poumon » de la Terre.

1 Transformations forcées

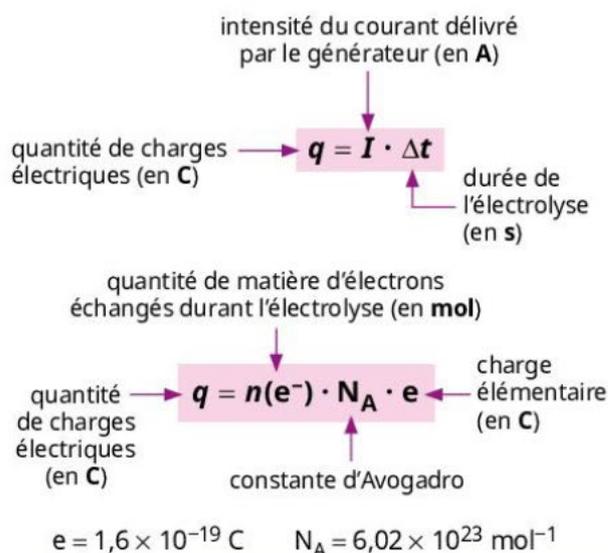
- Pour une transformation non totale $A + B \rightleftharpoons C + D$ lorsque $Q_{r,i} < K(T)$, le système évolue spontanément dans le **sens direct**, $Q_{r,i}$ étant le quotient de réaction et K la constante d'équilibre de la même réaction.
- Un générateur de tension continue peut forcer le système chimique à évoluer dans le **sens opposé** à son sens d'évolution spontanée.

2 L'électrolyseur

- Un **électrolyseur** est composé d'une cuve contenant deux électrodes reliées à un générateur.



- **Quantité de charges électriques mise en jeu lors d'une électrolyse**



3 Stockage et conversion d'énergie chimique

- **Stocker de l'énergie**, c'est conserver une quantité d'énergie pour une utilisation future.
- Une **pile** convertit l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une **réaction d'oxydoréduction** spontanée.
- Un **accumulateur** est capable de fonctionner en **pile** lors de la **décharge** en convertissant l'énergie chimique en énergie électrique ou en **électrolyseur** lors de la charge. Les réactions aux électrodes traduisant la charge et la décharge sont opposées.
- Le développement des **piles à combustible** ou des **accumulateurs lithium-ion** permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre pour lutter contre le réchauffement climatique.