

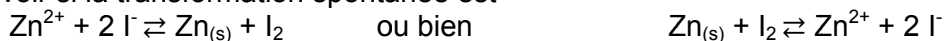
Forcer le sens d'évolution d'un système

Introduction expérimentale :

Si un oxydant et un réducteur réagissent lorsqu'ils sont mis en contact, on parle de transformation spontanée.

Considérons les deux couples : Zn^{2+}/Zn et I_2/I^- .

On cherche à savoir si la transformation spontanée est



c'est-à-dire à savoir laquelle possède une constante d'équilibre très grande ($K_1 = 6.10^{46}$)

tube 1 : 1 mL de solution de sulfate de zinc à $1,0.10^{-2}$ mol/L

1 mL de solution d'iodure de potassium à $1,0.10^{-2}$ mol/L

Pas de coloration orangée

tube 2 : 1 mL eau iodée à $1,0.10^{-3}$ mol/L

poudre de zinc

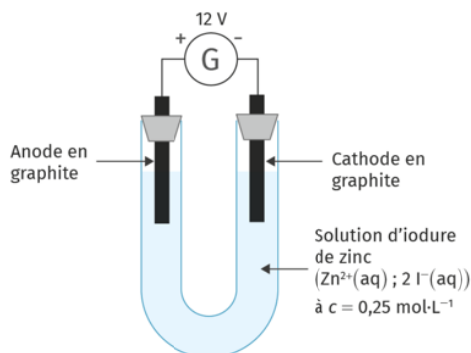
Pour mettre en évidence les ions zinc, 1 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 1,0 mol/L. C'est positif.

La transformation spontanée est donc $\text{Zn}_{(s)} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{I}^-$ $K_1 = 6.10^{46}$

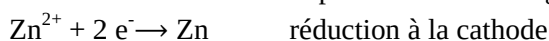
$Q_{r,i} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2}{[\text{I}_2] \times c^{02}} = 0 < K_1$ Le système évolue spontanément vers la droite jusqu'à ce que $Q_r = K_1$.

La réaction est quasi-totale.

On effectue le montage suivant :



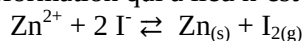
Les électrons sont fournis par la borne $-$ du générateur :



Les électrons rentrent dans le générateur par la borne $+$:



La transformation qui a lieu n'est pas spontanée :



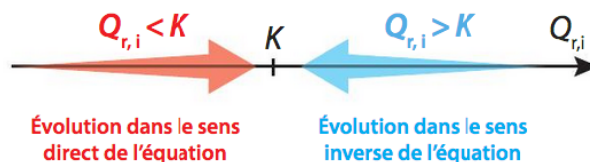
On voit une coloration orange à l'anode et la cathode se recouvre de zinc métallique.

La constante d'équilibre de la transformation forcée est $K_2 = \frac{1}{K_1} = 2.10^{-47}$.

Attention, ici, on admet que l'activité du diiode gazeux vaut 1.

$$Q_{r,i} = \frac{1 \times c^{03}}{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2} = \frac{1}{0,25 \times 0,5^2} = 16 > K_2$$

Selon le critère d'évolution spontanée, Q_r devrait diminuer jusqu'à K_2



Or on observe le contraire ; Q_r augmente et s'éloigne de K_2 .

C'est ce qu'on appelle une transformation **forcée**.

I- Forcer une transformation

1. Système considéré

On considère une transformation chimique modélisée par deux réactions opposées.

L'équation s'écrit $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons c \text{C} + d \text{D}$ avec une constante d'équilibre K faible.

En présence des réactifs seulement, le système évolue spontanément dans le sens direct mais l'avancement final reste faible car la transformation est très limitée.

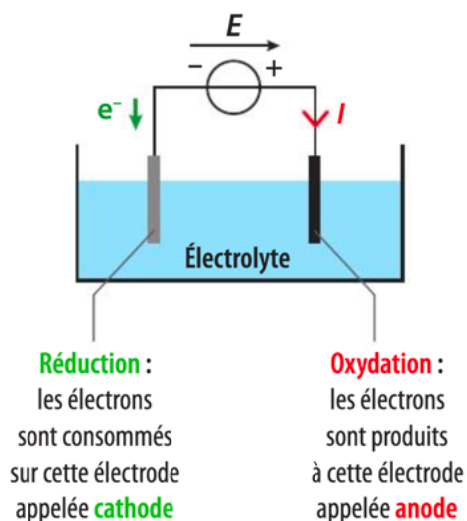
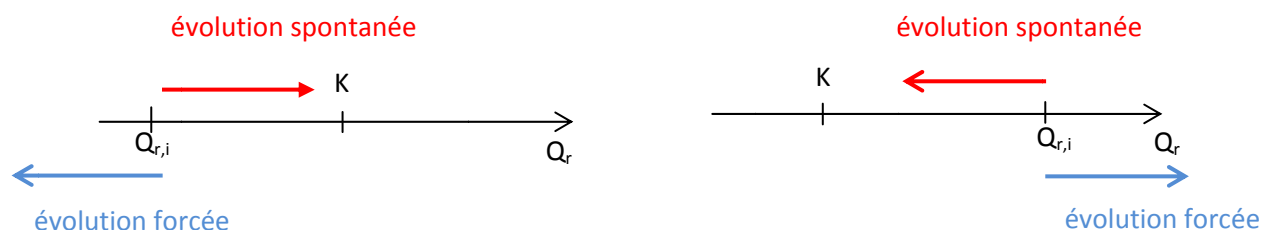
2. L'électrolyse, une transformation forcée

Lorsqu'un générateur apporte de l'énergie, la transformation limitée peut se produire jusqu'à épuisement du réactif limitant. Cette transformation est alors dite forcée.

Un **électrolyseur** est un récepteur électrique constitué d'une cuve contenant:

- Une solution appelée **électrolyte**.
- Deux tiges conductrices appelées **électrodes**

Un générateur impose le sens du transfert d'électrons (du courant) pour forcer la transformation (spontanément limitée) du système qui s'éloigne alors de l'état d'équilibre.



La borne $-$ du générateur fournit des électrons.

À l'électrode reliée à la borne $-$ du générateur, des électrons sont consommés, il se produit une **réduction** ($ox + ne^- = red$) donc c'est une **cathode**.

À l'électrode reliée à la borne $+$ du générateur, des électrons sont produits, il se produit une **oxydation** ($red = ox + ne^-$) donc c'est une **anode**.

Remarques : Les porteurs de charge dans l'électrolyte sont des ions. Un pont salin n'est pas indispensable.

II- Fonctionnement d'un électrolyseur

L'intensité I du courant (en Ampère) qui circule dans l'électrolyseur pendant une durée Δt est $I = \frac{Q}{\Delta t}$ où Q est la quantité d'électricité (en Coulomb) mise en jeu au cours de l'électrolyse pendant la durée Δt (en seconde).

Cette quantité d'électricité Q s'écrit aussi : $Q = N \times e = n(e^-) \times N_A \times e = n(e^-) \times \mathcal{F}$

N : nombre d'électrons

$n(e^-)$: quantité d'électrons échangés en mol pendant la durée Δt

$N_A = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$ constante d'Avogadro

$e = 1,6 \times 10^{-19} C$ charge élémentaire

$\mathcal{F} = 96500 C \cdot mol^{-1}$ constante de Faraday

Exercices n°11 et 15 pages 184 et 185

III- Stockage et conversion d'énergie chimique

1. Les accumulateurs

Une pile convertit de l'énergie chimique en énergie électrique. Le système chimique a une évolution spontanée.

Un électrolyseur convertit de l'énergie électrique en énergie chimique. Le système chimique a une évolution forcée.

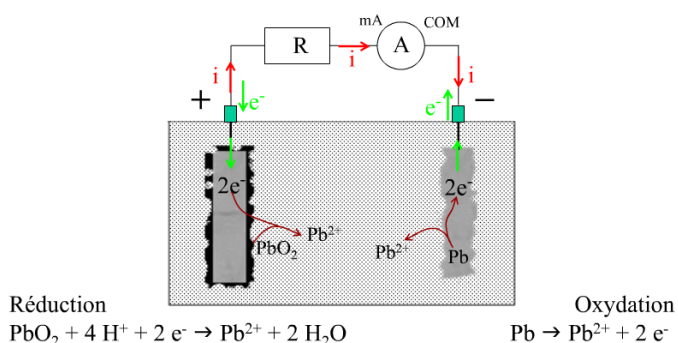
Un accumulateur peut se comporter en pile ou en électrolyseur.

Accumulateur au plomb : exercice n°10 pages 183

<https://www.youtube.com/watch?v=uyMA7padCKk> ou Animation dans le cours sur l'ENT

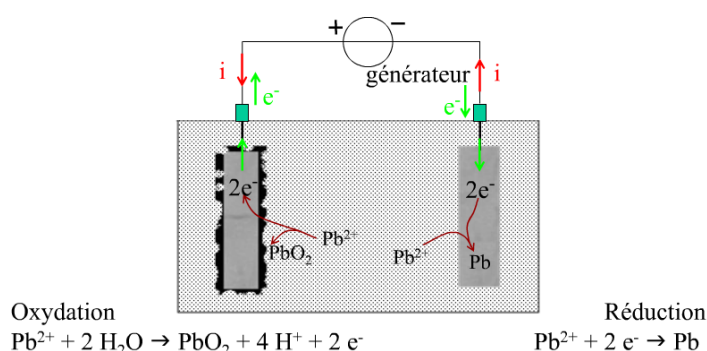
Décharge de l'accumulateur au plomb

Cela consomme l'oxyde de plomb qui recouvre l'électrode



Charge de l'accumulateur au plomb

Cela forme de l'oxyde de plomb qui se dépose sur l'électrode



Au cours de la décharge, l'accumulateur se comporte comme une pile.

$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ à l'anode (électrode de plomb)

$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ à la cathode (électrode de dioxyde de plomb)

Au cours de la charge, l'accumulateur se comporte comme un électrolyseur.

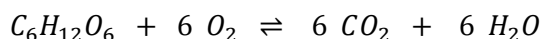
$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ à la cathode (électrode de plomb)

$\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ à l'anode (électrode de dioxyde de plomb)

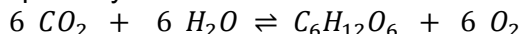
	Décharge	Charge
transformation	spontanée	forcée
type de dipôle	générateur	récepteur
électrode de Pb	anode - de la pile	cathode reliée au - du générateur
électrode de PbO ₂	cathode + de la pile	anode reliée au + du générateur

2. Le fonctionnement des organismes chlorophylliens

La respiration est une réaction spontanée de dégradation du glucose avec libération d'énergie.



La réaction inverse est celle de la photosynthèse. C'est une réaction forcée par un apport d'énergie : la lumière.



Les organismes chlorophylliens stockent donc de l'énergie sous forme de glucose.