Résumé - Montage de chimie n° 1 - V2:
Sens d'évolution d'un système chimique : piles ; électrolyse - TS

Prérequis : les réactions d'oxydoréduction, critère d'évolution spontanée le Q_r .

Sources
- Manuel TS Bordas galiléo (NR)
- manuel Nathan collection Sirius Term S - obligatoire (Avril 2006)
- manuel Hachette Term S – enseign. Spécialité Collection Durandeau-Durupthy (mai 2002)

Introduction

Les réactions d'oxydoréduction spontanées que nous avons rencontrées en 1ère S s'accompagnaient généralement d'effet thermique. En séparant les couples rédox engagés dans ces réactions ne pourrions nous pas exploiter la propriété de spontanéité de ces réactions pour réaliser la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique ? Oui !... Dans un premier temps nous allons montrer que les piles électrochimiques que nous utilisons quotidiennement dans tous nos appareils portables sont basées sur ce principe de réactions chimiques spontanées.

Mais si une réaction rédox spontanée a lieu dans un sens, ne peut-on inverser son sens en lui fournissant de l'énergie électrique ? A priori oui, cette transformation dite forcée est l'électrolyse. Nous verrons que celle-ci bien que consommatrice d'énergie électrique (énergie coûteuse) a de nombreuse applications industrielles : fabrications de produits chimiques : NaOH, H_2, Cl_2, Zn….électrodéposition, … raffinage des métaux (Cu) etc…

Les piles rechargeables (ou accumulateurs) fonctionnent sur ces 2 modes : à la charge électrolyse, à la décharge réaction rédox spontanée. Dans le monde biologique on retrouve ce type de transformation spontanée : la respiration et de transformation inverse forcée : la photosynthèse.

I - Transfert spontané : les piles

A - Expériences préliminaires

$$Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)} = Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} \quad (1) \quad K=10^{37} \text{ à } 25\ °C$$

Matériel
- 2 béchers
- Lame de cuivre
- Lame de zinc
- Solution de sulfate de zinc 0,1 mol.L^{-1}
- Solution de sulfate de cuivre 1,0 mol.L^{-1}
- Penser à mettre un thermomètre dans le bécher contenant le $CuSO_4$ et la poudre de Zinc, pour montrer la conversion d'énergie chimique, en énergie thermique.

Protocole

Expérience n°1 : tremper la lame de zinc dans la solution de sulfate de cuivre

Expérience n°2 tremper la lame de cuivre dans la solution de sulfate de zinc

Observation

Exp. n°1 : après quelques minutes, la partie immergée de la lame de zinc présente un dépôt rouge.

Exp. n°2 : aucune transformation n'est visible

Interprétation

Dans l'expérience n°1, le système chimique évolue spontanément vers dans le sens direct de l'équation (1). Dans l'expérience n°2, il n'y pas d'évolution spontanée du système chimique dans le sens inverse de l'équation (1). On peut calculer Qr,i et montrer qu'il est < K.

Remarque : il se forme également un dépôt noir (ne pas dire ce que c'est pendant la présentation, attendre que le jury pose la question : c'est $CuO_{(s)}$) ou $Cu_2O_{(s)}$??????????

Transition : est ce que le transfert d'électrons se fait toujours directement ?

B - Etude de la pile zinc–cuivre : Pile Daniell

Matériel
- 2 béchers
- Lame de cuivre décapée
- Lame de zinc
- Résistance (22 ohms)
- Multimètre
- 3 fils conducteurs
- 2 pinces crocodile
- Solution de sulfate de zinc 0,1 mol.L^{-1}
- Solution de sulfate de cuivre 0,1 mol.L^{-1}
- Solution saturée de nitrate d'ammonium
- Filtre pour pont salin

Expérience et interprétation

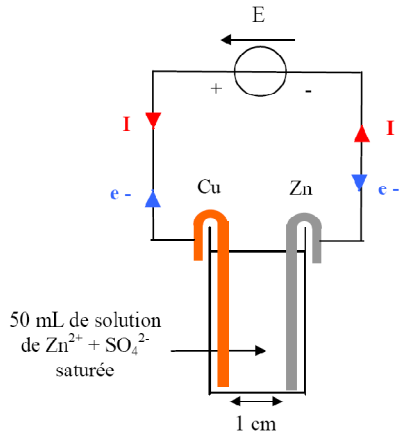
1. Brancher le multimètre (en position V) aux bornes de la pile et relever la valeur de la tension
2. En déduire les bornes positives et négatives de la pile
3. Quelle est la valeur de la force électromotrice f.é.m. E_{Cu-Zn} de la pile ?

Retirer le voltmètre et brancher en série aux bornes de la pile zinc-cuivre une résistance de 22 Ω et l'ampèremètre (position µA)

4. Quelle est la valeur de I ? Dans quel sens circule le courant électrique ? Est-ce cohérent avec les polarités de la pile ? Justifie

Retirer l'ampèremètre et laisser débiter la pile pendant 30 minutes environ.

5. Reproduire le schéma du montage dans la situation précédente et indiquer les pôles de la pile, le sens de circulation de I, celui des électrons dans les métaux et dans les fils, celui des ions NH^{4+} et NO_3^- dans la bande de papier constituant le pont salin. ½ équations et équation.



II - Réaction forcée : l'électrolyse

A - La réaction inverse de la pile Daniell

Matériel

- 2 béchers
- Lame de cuivre
- Lame de zinc
- 1 alimentation stabilisée (lecture de tension et d'intensité)
- 2 pinces crocodile
- 2 fils conducteurs
- 50 mL de solution saturée de sulfate de zinc

NB : D'après ce qu'on a observé au I.A, la transformation spontanée a lieu entre les ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ et $Zn_{(s)}$. Par conséquent, il ne se produit aucune transformation lorsque les lames de zinc et celle de cuivre trempent dans la solution contenant les ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ (les 2 lames n'étant pas reliées entre elles par l'intermédiaire du générateur).

Observation

Bien montrer qu'il ne se passe rien tant que la tension appliquée est inférieure à environ 1,1V.
On peut éventuellement peser la lame de Cuivre au début et à la fin, faire un bilan énergétique ici si on veut du quantitatif.

Ces observations sont possibles au bout de 5 minutes d'électrolyse (U=6,1 V et I~1mA (à vérifier)).

Interprétation

La coloration bleue est due à la formation d'ions $Cu^{2+}_{(aq)}$ au voisinage de la lame de cuivre
Les dépôts solides gris sur la lame de zinc sont dus à la formation de zinc métallique.
Dans les parties métalliques et dans les fils de courant, imposé par le générateur, le courant circule de la borne positive vers la borne négative.
Les électrons circulent dans le sens opposé au sens du courant.
Dans la solution, les anions $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ se déplacent dans le sens des électrons et les cations $Zn^{2+}_{(aq)}$ se déplacent dans le sens du courant.

Equation de l'électrolyse : $Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + Zn_{(s)}$ (2)

B - Exemple d'électrolyse Bordas Galiléo p.228 et 229

L'électrolyse est très utilisée dans l'industrie en particulier pour le raffinage des métaux (cuivre par exemple) ou pour déposer certains métaux (or, argent, cuivre, étain) sur un objet conducteur d'électricité, dans le but de le protéger de la corrosion ou de l'embellir. D'autre part, on utilise également l'électrolyse dans la synthèse industrielle de certains produits chimiques. C'est ce que nous allons illustrer ici par l'électrolyse du chlorure de sodium qui permet de préparer le dichlore (*Cl2)* et la soude *(NaOH)*

Conclusion

Nous venons de montrer comment à partir de la matière on peut transformer de l'énergie chimique en énergie électrique et réciproquement. Ces 2 types de transformations inverses de l'énergie ont donc lieu dans les piles rechargeables ou accumulateurs. Après les accumulateurs au plomb et alcalins, les accumulateurs de 2ème génération depuis 1990 : Nickel-Métalhydrure ou au Li font l'objet d'intenses recherches.
Pour lutter contre l'effet de serre on cherche aussi à équiper les voitures de moteurs électriques qui seraient alimentées par des piles dites à combustibles où l'énergie chimique apportés par exemple par le H_2 et le O_2 permettraient par réaction entre eux de former de l'eau tout en fournissant de l'énergie électrique, la réaction entre H_2 et O_2 étant une réaction spontanée et très énergétique.