

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

Chapitre 14

Transformation forcée en chimie

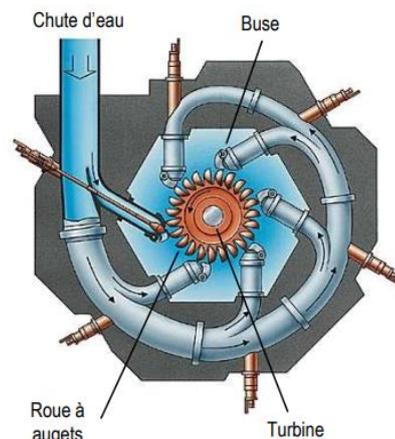
I. Principe



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.

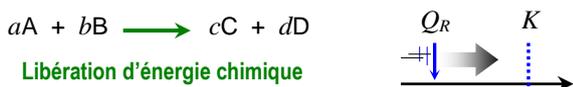
La turbine entraînée par la chute d'eau transmet son mouvement de rotation à un alternateur qui convertit cette énergie mécanique (cinétique) en énergie électrique.

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



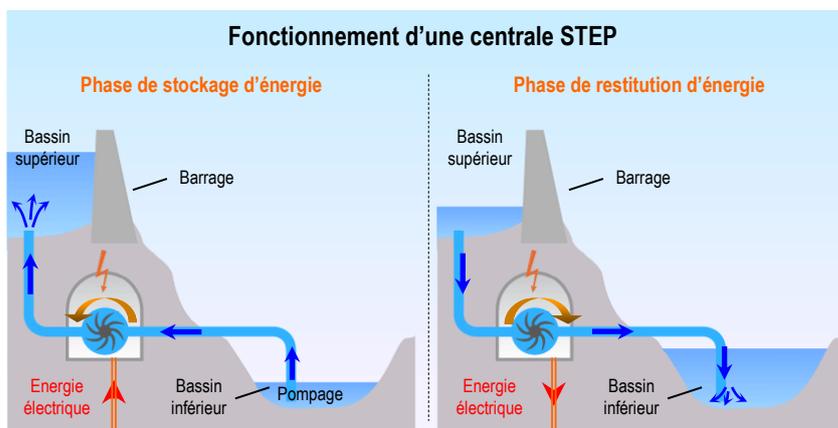
Le système {eau du barrage} perd de l'énergie dans la chute. Cette énergie est libérée spontanément et peut être facilement récupérée.

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.



Il est cependant possible de forcer ce genre de transformations spontanées à se faire dans l'autre sens.

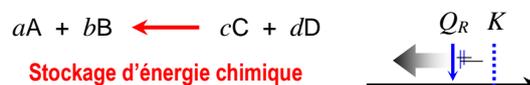
Dans le cas d'une retenue d'eau, les Stations de Transfert d'Énergie par Pompage possèdent deux réservoirs situés à des altitudes différentes. Elles peuvent stocker de l'énergie sous forme potentielle en pompant l'eau du réservoir inférieur vers le réservoir supérieur lorsque la demande ou le coût de l'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 (\neq spontanée) et permet de stocker à nouveau de l'énergie chimique dans la batterie.

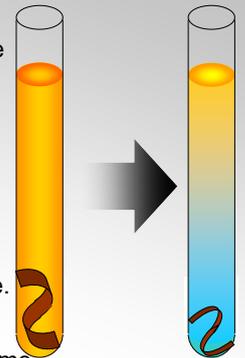


II. L'électrolyse

II.1. L'électrolyse : une transformation forcée

Exercice 1 :

On place dans un tube à essai de l'eau de brome ($\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Br}_2(\text{aq})$) de couleur orange et un copeau de cuivre métallique. Après un certain temps, on observe que le cuivre s'est affiné et que la solution est devenue bleue autour des restes du cuivre. La constante de réaction du cuivre avec le dibrome vaut $1,2 \cdot 10^{25}$.



1. D'après l'énoncé, quelle est la couleur de la molécule de dibrome dans l'eau ?
2. Sachant que le dibrome se transforme spontanément en ions bromure, écrire la demi-équation électronique de cette transformation et préciser sa nature exacte (oxydation ou réduction).
3. À partir de la modification de l'apparence du tube, écrire la demi-équation électronique du cuivre. En déduire l'équation bilan de la transformation qui se produit dans le tube.
4. Calculer $Q_{R,0}$ et justifier alors l'évolution observée du tube en parlant du sens d'évolution du système.
5. Cette transformation est-elle spontanée ou forcée ? Justifier.
6. Déduire des questions précédentes l'équation bilan de l'électrolyse d'une solution de bromure de cuivre.

II.2. L'électrolyseur

On peut effectuer une électrolyse dans un tube en U ou encore dans un électrolyseur.

- Une électrolyse est une réaction forcée. C'est donc la transformation inverse d'une réaction spontanée.
- Une électrolyse nécessite un apport d'énergie sous forme électrique.
- Lors d'une électrolyse, la cathode est reliée à la borne négative du générateur et l'anode à la borne positive.

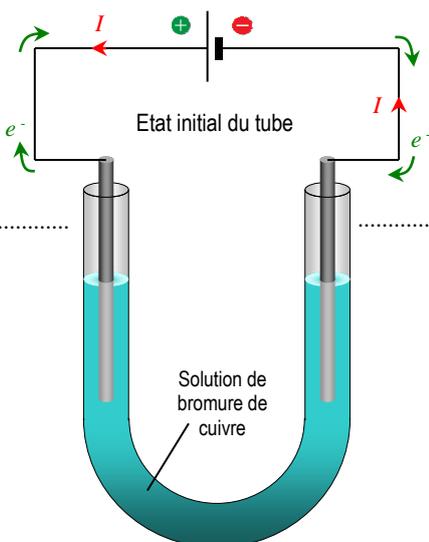


Tube en U



Electrolyseur

II.3. Quantité d'électricité et variations de matière



On place dans un tube en U un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de bromure de cuivre uniformément bleutée, de formule $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^{-}(\text{aq})$ et de concentration en soluté apporté $C = 0,020 \text{ mol/L}$.

Le générateur délivre une tension continue $U = 2,0 \text{ V}$.

Rappels :

- La quantité d'électricité Q ayant circulé dans une pile ou un électrolyseur est donnée par :

$$Q = I \times \Delta t$$

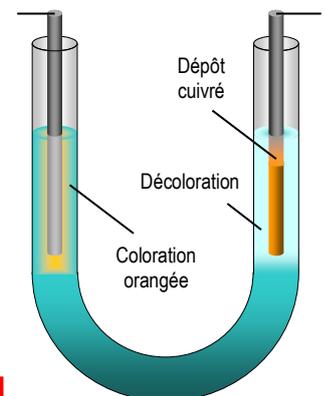
$$Q = n_e \times \mathcal{F}$$

- Le faraday \mathcal{F} (ou constante de Faraday) est la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons.

$$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A \times e$$

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_A &= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ e &= 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ \mathcal{F} &= 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol} \end{aligned}$$

Etat du tube après 5,0 minutes de fonctionnement



Exercice 2 :

1. Sur le schéma ci-dessus, Identifier l'anode et la cathode .
2. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à l'anode. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?
3. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à la cathode. S'agit-il d'une oxydation ou d'une réduction ?
4. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse.
5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée?
6. L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec un intensité constante $I = 1,00 \text{ A}$. Calculer la quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II).
7. Déterminer la quantité de matière d'électrons qui a été mise en jeu.
8. Calculer la quantité de matière de cuivre qui s'est formée.
9. Calculer la masse de cuivre obtenue.

Données : • $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$
• $1 \text{ F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$

- Dans le cas d'une pile électrochimique (réaction spontanée) ou d'un électrolyseur (réaction forcée), la **cathode** est toujours le siège d'une **réduction** et l'**anode** est toujours le siège d'une **oxydation**.
- Pour une **pile** électrochimique, la **cathode est à la borne positive**.
Pour un **électrolyseur**, la **cathode est à la borne négative**.

III. Stockage et conversion d'énergie chimique

III.1. Stockage de l'énergie

Le stockage de l'énergie concerne aussi bien la chaleur que l'électricité. Il consiste à « accumuler » l'énergie en vue d'une utilisation ultérieure en un lieu qui peut être identique ou différent du lieu de production. Les batteries sont l'un des moyens les plus communs.

L'électricité est un vecteur très pratique pour le transport de l'énergie, mais elle est difficile à stocker sous sa forme propre. Elle est donc généralement transformée pour être stockée sous une autre forme : énergie mécanique, thermique ou chimique par exemple.

Au contraire, l'énergie thermique est généralement stockée sous sa forme originale (chaleur).

Exemples de systèmes pour l'énergie électrique :

- Stockage gravitaire de masse d'eau avec les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) ;
- Stockage thermodynamique avec les systèmes de stockage par air comprimé (CAES) ;
- Stockage d'énergie cinétique avec les volants d'inertie ;
- Stockage électrochimique avec les batteries (au plomb, sodium-soufre, lithium-ion, etc.).

Exemples de systèmes pour l'énergie thermique :

- Stockage de chaleur latente avec la glace ou les matériaux à changement de phase ;
- Stockage de chaleur sensible avec l'eau chaude ou les sels fondus ;
- Stockage sous forme chimique avec des réactions chimiques ou la production d'hydrogène.

- Au sens de la physique, il n'y a pas de « sources d'énergie » ni de « pertes d'énergie » car l'énergie ne peut ni se créer ni disparaître (premier principe de la thermodynamique). Elle est, et ne peut que changer de forme.

- Un chaîne énergétique illustre le principe de conservation de l'énergie :

La somme des énergies qui entrent dans un système de conversion est égale à la somme des énergies qui en ressortent.

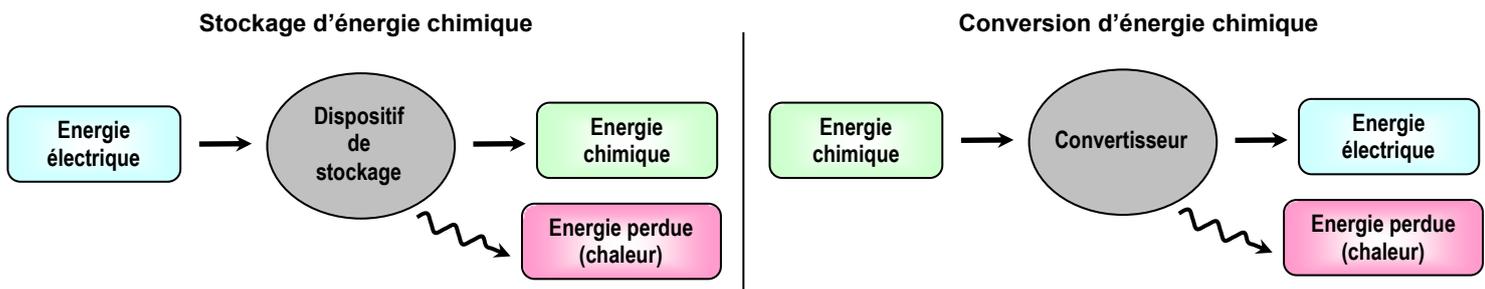
- Le rendement η (êta) d'une conversion d'énergie est donné par la relation :

$$\eta = \frac{E_{\text{utile}}}{E_{\text{Reçue}}}$$

η sans dimension
 E en J



- Toute conversion d'énergie engendre des pertes :



III.2. Dispositifs de stockage

a. Les accumulateurs :

"Les accumulateurs et les piles sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme batterie est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Exemple :

L'accumulateur au plomb est utilisé dans les automobiles. Lorsque, à l'arrêt, on actionne le démarreur, l'accumulateur se comporte comme une pile, il fournit un courant électrique et se « décharge ». Lorsque la voiture roule, l'alternateur fournit de l'énergie électrique à l'accumulateur, celui-ci se comporte comme un électrolyseur et se « recharge »

L'accumulateur lithium-ion (Li-ion) permet d'obtenir des tensions élevées de l'ordre de 3,7 V par accumulateur. On l'utilise dans les téléphones et ordinateurs portables.

b. Les piles à combustibles :

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible repose sur l'oxydation d'un combustible (par exemple l'hydrogène) et la réduction d'un comburant (par exemple l'oxygène) aboutissant à la production simultanée d'eau, d'énergie électrique et de chaleur. La pile est constituée par deux électrodes :

- une anode émettrice d'électrons où se produit l'oxydation du combustible.

$$\text{H}_2 = 2 \text{H}^+ + 2 e^-$$
- une cathode eptrice d'électrons où se produit la réduction du comburant.

$$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^- = 2 \text{H}_2\text{O}$$

Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte permettant le passage des ions. Une membrane évite la mise en contact des réactifs à l'anode et à la cathode.

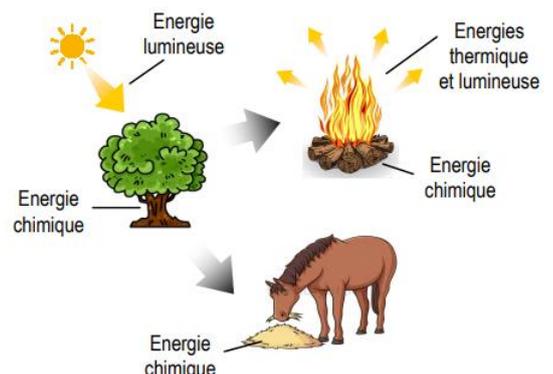
Le bilan global de fonctionnement de la pile est alors : $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$



c. Les organismes chlorophylliens :

La respiration est un ensemble de réactions biochimiques spontanées de dégradation du glucose avec libération d'énergie dont l'équation générale simplifiée est $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

Les organismes chlorophylliens sont capables de réaliser la photosynthèse en absorbant une partie du rayonnement solaire. Ces organismes, qualifiés de photosynthétiques, sont les plantes vertes, les algues, ou encore certaines bactéries. La photosynthèse est la synthèse de matières organiques à partir de matières minérales (eau, sels minéraux et CO_2) grâce à l'énergie lumineuse du Soleil. Elle permet donc la conversion de l'énergie solaire en énergie chimique, présente dans les molécules organiques produites.



Equation bilan de la photosynthèse :



