

Une transformation forcée, l'électrolyse

1. Transformations spontanées et non-spontanées.

a. Définition.

Généralement, lorsqu'on étudie un système chimique, on peut le voir évoluer spontanément d'un état initial vers à un état d'équilibre final. La seule contrainte à cette évolution peut être d'ordre cinétique : la réaction peut être lente ou rapide.

Cependant, il existe des systèmes chimiques pour lesquels une transformation est envisageable, mais qui n'a pas lieu spontanément. On n'observe alors aucune modification de la composition du système à partir de l'état initial.

Ex : Soient les transformations impliquant le cuivre et le zinc.

La transformation $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Zn}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ est une transformation spontanée, totale : $K = 2 \cdot 10^{37}$.

Par contre, la constante d'équilibre K' associée à la transformation inverse, $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Cu}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, est très faible : $K' = \frac{1}{K} = 5 \cdot 10^{-38}$. Cette transformation, bien qu'envisageable (réaction redox impliquant l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple), n'est pas spontanée.

b. Comment faire évoluer une transformation non-spontanée ?

Un système chimique dont on n'observe aucune modification de la composition est dans un état d'équilibre dynamique, donc stable. Pour le faire évoluer par une transformation non spontanée, il faut donc le faire sortir de cet état d'équilibre. Cela n'est possible que si on lui apporte de l'énergie.

Rq : Sous certaines conditions, cette énergie peut être restituée ultérieurement par le système. C'est notamment le cas des accumulateurs (piles rechargeables).

c. Évolution du quotient de réaction.

Une transformation non spontanée impose au système chimique une évolution d'un état d'équilibre vers un état de non-équilibre.

Contrairement à ce qui se passe lors d'une transformation spontanée, la valeur du quotient de réaction s'éloigne de celle de la constante d'équilibre K au cours d'une transformation non spontanée.

2. L'électrolyse.

a. Définition.

Contrairement à ce qu'il se passe à l'intérieur d'une pile (transfert indirect spontané d'électrons entre le réducteur d'un couple redox et l'oxydant d'un autre couple redox), une électrolyse consiste en un transfert indirect non spontané entre le réducteur d'un couple redox et l'oxydant d'un autre couple redox, par l'intermédiaire d'un circuit électrique.

Toutes les relations entre avancement de réaction, quantité de matière d'électrons, charge électrique, intensité du courant électrique et durée de la réaction, définies pour les piles peuvent être appliquées aux réactions d'électrolyse.

L'énergie nécessaire à l'évolution du système chimique est fournie par un générateur, qui impose le sens de circulation des électrons, et donc le sens du transfert.

On dit que l'électrolyse est une réaction forcée.

b. Réaction d'électrode.

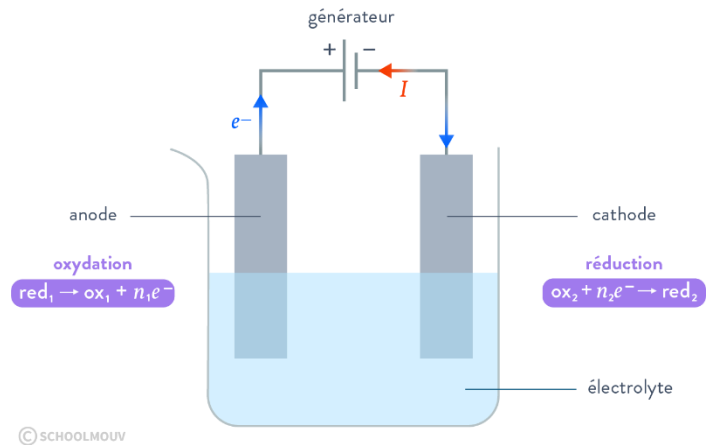
Lors d'une électrolyse, c'est le générateur qui impose le sens de circulation des électrons, de sa borne - vers sa borne +.

Les électrons vont donc se diriger vers l'électrode reliée au pôle - du générateur.

Cette électrode est donc le siège d'une réduction (gain d'électrons). C'est une cathode.

Les électrons se dirigent de l'électrode reliée au pôle + du générateur vers celui-ci.

Cette électrode est donc le siège d'une oxydation (perte d'électrons). C'est une anode.



c. Espèces électroactives.

Les espèces chimiques transformées au cours d'une électrolyse sont dites électroactives. Elles peuvent être de diverses natures :

- des cations ou des anions de la solution électrolytique.
- l'eau (réducteur du couple $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$ et oxydant du couple $H_2O_{(l)}/H_{2(g)}$).
- le métal d'une électrode.

3. Quelques applications de l'électrolyse.

a. Électrolyse industrielle.

i. Production de dichlore.

Si on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (sel de cuisine) dans certaines conditions, on obtient les réactions d'électrodes suivantes :

A l'anode : $2Cl^{-}_{(aq)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^{-}$

A la cathode : $2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2HO^{-}_{(aq)}$

Il y a donc formation de dichlore.

Le dichlore est une matière première très importante, notamment pour la production de PVC, et intervient dans la synthèse de 85 % des médicaments et de 96 % des produits phytosanitaires.

Actuellement, 44 millions de tonnes de dichlore par an sont produits dans le monde par électrolyse (en France, consommation de 3% de l'électricité produite par EDF).

ii. Production d'eau de Javel.

Si on réalise l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium sans précautions particulières, le dichlore formé réagit avec les ions hydroxyde produits à la cathode pour former un mélange équimolaire d'ions chlorure (Cl^{-}_{aq}) et hypochlorite (ClO^{-}_{aq}). On obtient alors une solution d'eau de Javel.

iii. Raffinage électrolytique du cuivre.

Le cuivre est un des seuls métaux existant à l'état natif. L'une des étapes après extraction consiste à en éliminer les impuretés.

L'anode est alors constituée de cuivre impur et la cathode est constituée de cuivre pur, sur lequel se dépose le cuivre solide issu des ions Cu^{2+}_{aq} en solution.

b. Électrolyse et biochimie.

De nombreux processus cellulaires indispensables à la pérennité de la vie nécessitent de l'énergie pour leur déroulement. Ce sont des réactions forcées.

On y retrouve le même schéma formel que lors d'une électrolyse. Cependant, l'énergie n'y est pas apportée sous forme électrique. Pour les plantes, l'énergie est apportée par la lumière du Soleil (photosynthèse). Pour les animaux, l'énergie nécessaire est apportée par la dégradation de molécules organiques (oxydation du glucose et réduction du dioxygène lors du processus de respiration cellulaire).

