Electrolyse

Une transformation forcée : Q_r s'éloigne de K

Electrolyse de l'eau en milieu acide :

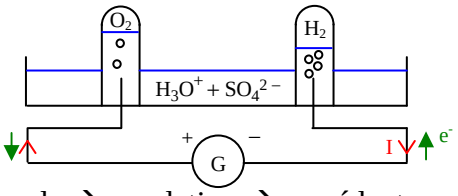
⇒ Pour une électrolyse, il faut répertorier toutes les équations possibles à chaque électrode.

Ex : En présence : H_3O^+ ; SO_4^{2-} ; H_2O

Couples : $O_{2\,(g)}$ / $H_2O_{(l)}$; $H^+_{(aq)}$ / $H_{2\,(g)}$

$S_2O_8^{2-}{}_{(aq)}$ / $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$; $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ / $SO_{2\,(g)}$

à la cathode → réduction → un oxydant réagit :



- O_2 pas présent
- $S_2O_8^{2-}$ pas présent
- $SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 4H^+ + 2e^- = SO_{2\,(g)} + 2H_2O$
- $2H^+_{(aq)} + 2e^- = H_{2\,(g)}$ → Oui car identifié avec flamme

à l'anode → oxydation → un réducteur réagit :

- $2H_2O = O_{2\,(g)} + 4H^+ + 4e^-$ → Oui, car dégagement gazeux
- $2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$

⇒ $\boxed{2H_2O_{(l)} = 2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}}$

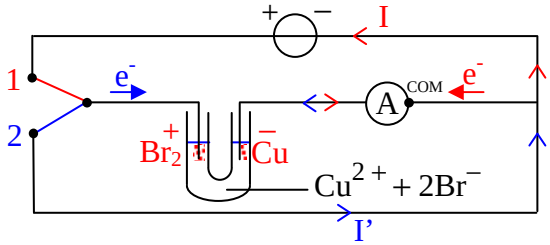
E.C.	$2H_2O$	= $2H_2$	+ O_2	Nb d'e⁻ échangés (4)
E.I.	n_{H_2O}	0	0	0
E.F.	$n_{H_2O} - 2x_f$	$2x_f$	x_f	$4x_f$

$Q = 4 . x_f . N_A . e = I . \Delta t$ $\qquad x(t) = \dfrac{I . \Delta t}{4N_A . e} = \dfrac{I . \Delta t}{4\mathcal{F}}$

Electrolyse d'une solution aqueuse de bromure de cuivre :

Position 1 : $2Br^- + Cu^{2+} = Cu + Br_2$ (réaction forcée)

Position 2 : Sens inverse de 1, on restitue en partie l'énergie stockée en position 1. $\mathcal{E}$ électrique → $\mathcal{E}$ chimique

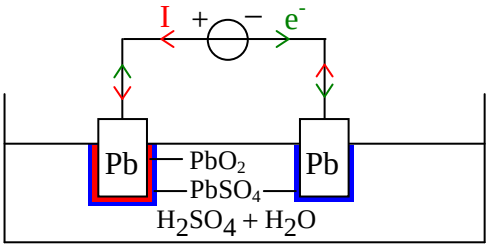


Accumulateurs :

Charge : électrolyse, $\mathcal{E}$ électrique → $\mathcal{E}$ chimique, Q_r s'éloigne de K, réaction forcée, système modifié au niveau des électrodes.

Décharge : $\mathcal{E}$ chimique → $\mathcal{E}$ électrique, transformations inverses de la charge.

Accumulateurs en plomb :



électrodes en Pb, une recouverte d'oxyde de plomb PbO_2, les deux recouvertes de sulfate de plomb $PbSO_4$

électrolyte = acide sulfurique $H^+ + SO_4^{2-}$

Couples : PbO_2 / $PbSO_4$; $PbSO_4$ / Pb

Borne reliée à + : départ d'e⁻ : oxydation anodique : $PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$

Borne reliée à – : arrivée d'e⁻ : réduction cathodique : $PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$

Bilan global de la Charge : $2PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + Pb_{(s)} + 2\left(2H^+ + SO_4^{2-}\right)$

Bilan global de la Décharge : $PbO_2 + Pb_{(s)} + 2\left(H^+ + SO_4^{2-}\right) = 2PbSO_4 + 2H_2O$