

Électrolyses

Objectifs : Réaliser deux électrolyses et caractériser les produits formés aux électrodes.
Constater que la prévision des réactions n'est pas toujours aisée !
Étudier et linéariser la caractéristique d'un électrolyseur.

A - Electrolyse de l'eau :

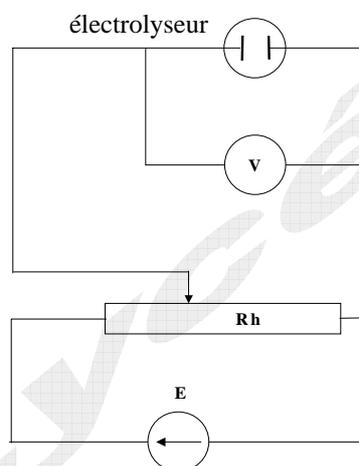
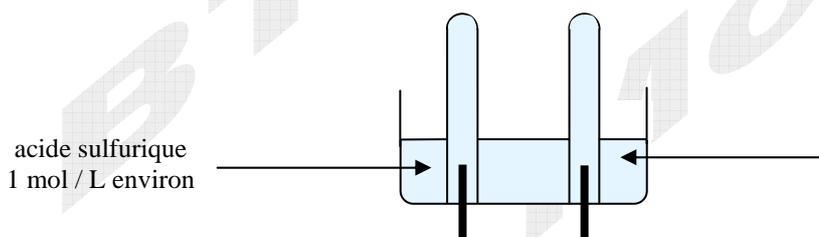
L'eau n'est pratiquement pas conductrice ; lorsqu'on lui ajoute de l'acide sulfurique, de l'hydroxyde de sodium ou un sel comme le chlorure de sodium, l'eau devient conductrice : on peut l'électrolyser.

1°) Mode opératoire :

Mettre des gants et des lunettes de protection.

☞ Remplir la cuve de l'électrolyseur avec une solution d'acide sulfurique ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Coiffer chaque électrode d'un tube à essais rempli de la même solution.



☞ Réaliser le montage schématisé ci-contre et augmenter lentement la tension U aux bornes de l'électrolyseur en relevant l'intensité I qui traverse l'électrolyseur (Attention au calibre de l'ampèremètre !).

Établir un tableau de mesures des couples (U , I).

☞ Relever la valeur de la tension minimale U_{min} correspondant à l'apparition des premières bulles.

☞ Augmenter la tension afin d'avoir un dégagement gazeux un peu plus important et observer le remplissage des tubes.

☞ Arrêter l'électrolyse lorsqu'un premier tube est plein et tester le gaz contenu dans ce tube.

Le tube est momentanément bouché avec le pouce pour emprisonner le gaz. Approcher une allumette enflammée à l'ouverture du tube (ne soulever le pouce qu'au dernier moment).

☞ Remettre l'électrolyseur en marche afin de remplir l'autre tube de gaz. Tester ce gaz.

Porter une bûchette à l'incandescence (elle ne doit plus présenter qu'un point point rouge au moment où on l'introduit dans le tube). L'introduire dans le tube sur l'ouverture duquel vous avez maintenu votre pouce pour conserver le gaz.

2°) Interprétation :

a) Tracer la caractéristique $U = f(I)$ avec un logiciel adapté. On pourra supprimer dans le tableau enregistré les points de mesure non pertinents.

b) La partie linéaire de la caractéristique de l'électrolyseur s'écrit : $U = E + r I$. Déterminer la force contre-électromotrice (f.c.é.m) de l'électrolyseur E et r sa résistance interne r en utilisant les possibilités de modélisation du logiciel utilisé.

c) On multiplie par I les deux membres de la relation $U = E + r I$. On obtient : $U I = E I + r I^2$

Identifier chacun des termes de cette dernière relation et en déduire l'expression du rendement de l'électrolyse.

d) Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux réactions qui se produisent aux électrodes.

Montrer qu'il y a **oxydation anodique et réduction cathodique**.

e) En déduire l'équation-bilan de cette électrolyse. Conclure.

f) Faire l'inventaire des espèces initialement présentes et susceptibles d'être oxydées ou réduites. Classifier les couples correspondants sur une échelle de potentiels.

g) Comparer les réactions observées aux réactions prévisibles.

h) Calculer la f.c.é.m. théorique de l'électrolyseur E_{th} en considérant la différence des potentiels entre les deux couples rédox impliqués dans la réaction d'électrolyse. Comparer cette valeur à la tension U_{min} . Évaluer la surtension $u = U_{min} - E_{th}$.

Données :

On donne les potentiels des couples rédox, dans les conditions imposées.

couple rédox (Ox / Red)	H_2O / H_2	O_2 / H_2O	$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$
E	$E = 0,00 \text{ V}$	$E = 1,23 \text{ V}$	$E = 2,01 \text{ V}$

B - Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium :

1°) Mode opératoire :

☞ Sur le schéma, indiquer les bornes du générateur, le sens du courant et identifier l'anode et la cathode.

☞ Réaliser le montage électrique schématisé ci-contre.

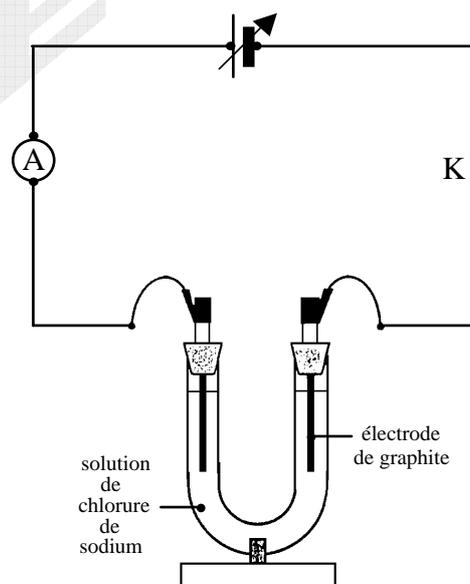
☞ Verser, dans le tube en U, une solution de chlorure de sodium.

Ajouter quelques gouttes de solution d'indigo à l'anode et quelques gouttes de phénolphtaléine à la cathode.

Rappel : La phénolphtaléine est un indicateur coloré acido-basique qui prend une coloration rose si $pH > 10$ caractérisant un milieu basique et l'indigo se décolore en présence de dichlore.

☞ Fermer l'interrupteur. Augmenter lentement la tension imposée aux électrodes jusqu'au passage du courant (prendre calibre 200 mA). Relever la valeur de la tension minimale

U_{min} correspondante.



☞ Changer le calibre de l'ampèremètre (2 A). Augmenter la tension jusqu'à 6 V si possible.

Qu'observez-vous à chaque électrode, après quelques minutes de fonctionnement ? Compléter le schéma.

2°) Interprétation :

- Quelles sont les espèces chimiques majoritaires, dans la solution, au début de l'expérience ?
- Écrire les demi-équations électroniques correspondant aux réactions qui se produisent aux électrodes. Montrer qu'il y a oxydation anodique et réduction cathodique.
- En déduire l'équation-bilan de cette électrolyse.
- Faire l'inventaire des espèces présentes initialement susceptibles d'être oxydées ou réduites. Classifier les couples correspondants sur une échelle de potentiels.
- Comparer les réactions observées aux réactions prévisibles.
- Calculer la f.c.é.m. théorique de l'électrolyseur E_{th} .
- Comparer E_{th} avec U_{min} . Évaluer la surtension $u = U_{min} - E_{th}$.

On donne, à pH = 7 :

$$E(\text{Na}^+ / \text{Na}) = -2,71 \text{ V}$$

$$E(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2g}) = -0,42 \text{ V}$$

$$E(\text{Cl}_{2g} / \text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$$

$$E(\text{O}_{2g} / \text{H}_2\text{O}) = 0,81 \text{ V}$$

Electrolyses

Liste du matériel :

- un voltamètre,
- un tube en U sur son support,
- Deux électrodes de graphite dans des bouchons adaptables au tube en U,
- un flacon de phénolphtaléine et un flacon d'indigo,
- une alimentation continue réglable ou une alimentation fixe (6 V) avec rhéostat,
- un ampèremètre,
- un voltmètre,
- deux éprouvettes,
- une solution d'acide sulfurique à 1 mol / L,
- une paire de gants,
- une boîte d'allumettes,
- des fils électriques,
- une bûchette,
- un entonnoir,
- une solution de chlorure de sodium à 3 mol / L,
- un interrupteur.