

T.P. C9 : L'électrolyse : exemples de réactions forcées

Objectifs : Aborder la notion de réactions chimiques forcées par quelques exemples d'électrolyses. Vérifier la production quantitative d'une espèce au cours d'une électrolyse.

I.- Aspects qualitatifs de quelques électrolyses

1) Electrolyse d'une solution aqueuse d'iodure de zinc (II)

1.1. : Matériel et solutions

E.1. : Vérifier que vous avez le matériel et les produits suivants :

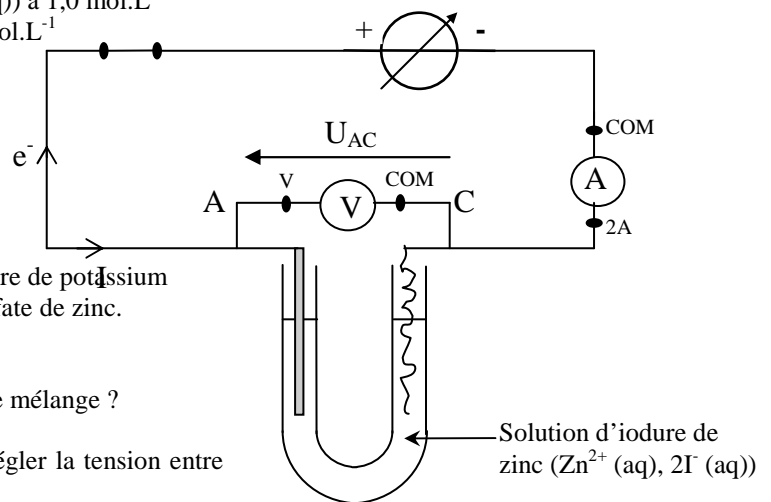
- Tube en U avec un conducteur en graphite et un autre en cuivre, constitué d'un tortillon de tournure de cuivre
- Générateur de tension continue réglable (boîtiers jaunes)
- 2 support pour électrodes, 2 multimètres, 1 interrupteur, 7 fils électriques
- 1 éprouvette graduée de 25mL
- des tubes à essais
- Solutions : iodure de potassium (K^+ (aq), I^- (aq)) à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
sulfate de zinc (Zn^{2+} (aq), à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$
- Cyclohexane (dans un verre à pied sous la hotte)

1.2. : Montage et expérience

E.2. : Réaliser le montage ci-après :

E.3. : Penser à bien nettoyer le conducteur de graphite :
décaper au papier de verre ou au grattoir.

E.4. : Mélanger dans le tube en U : - 25mL de solution d'iodure de potassium
- 25mL de solution de sulfate de zinc.



Q.5. : Quels sont les ions présents dans le mélange ?

Q.6. : Quelles autres solutions auraient pu constituer ce même mélange ?

E.7. : Fermer l'interrupteur.

E.8. : Après avoir logiquement identifié cathode et anode, régler la tension entre les deux à la valeur $U_{AC} \approx 8 \text{ V}$.

Q.9. : Qu'observe-t-on :

- à l'anode ? (réactions possibles mettant en jeu les couples oxydant/réducteur : I_2/I^- ; $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ et O_2/H_2O).
- à la cathode ? (réactions possibles mettant en jeu les couples oxydant/réducteur : Zn^{2+}/Zn ; SO_4^{2-}/SO_2 et H_2O/H_2).

E.10. : Attendre 4 minutes, puis verser le contenu du tube en U dans un bécher. Placer qqes mL dans l'ampoule à décanter devant. Qu'observe-t-on ?

Q.11. : Placer quelques mL du contenu du tube en U dans un tube à essais. Ajouter de l'empois d'amidon dans le tube. Qu'observe-t-on ? Expliquer.

Q.12. : Quel est le produit formé : - à l'anode ?
- à la cathode ?

Pourquoi utiliser une cathode en cuivre ?

Q.13. : Ecrire la demi-équation de la transformation chimique qui a lieu : - à l'anode
- à la cathode

Q.14. : Ecrire l'équation de la réaction d'électrolyse.

1.3. : Expérience complémentaire (réalisée par le professeur)

E.15. : Dans un bécher, mettre en présence 2 ou 3 grains de zinc et une solution aqueuse diluée de diiode (jaune clair). Laisser agir pendant le reste de la séance en agitant de temps en temps. Répondre aux questions suivantes en fin de séance. On conseille de conserver un tube à essais témoin contenant la solution initiale de diiode afin de pouvoir comparer les teintes en fin de séance.

Q.16. : Qu'observe-t-on ?

Q.17. : Quel corps est oxydé ?

Q.18. : Quel corps est réduit ?

E.19. : Ecrire chaque demi équation correspondante, puis l'équation de la transformation chimique spontanée.

E.20. : Comparer cette dernière équation à celle de l'électrolyse.

Q.21. : Conclusion : Qu'est-ce qu'une électrolyse ?

2) Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium de concentration massique volumique $C_m = 100\text{g.L}^{-1}$

2.1. : Matériel et solutions

E.22. : Réaliser le même montage que précédemment, avec des électrodes en graphite (préalablement bien rincée et décapées).
Ajouter quelques gouttes :
- de phénophtaléine à la cathode.
- d'indigo à l'anode.

2.2. : Expérience et observations

E.23. : Prendre $U_{AC} \approx 7\text{ V}$.

E.24. : Poursuivre l'électrolyse pendant quelques minutes.

Q.25. : Qu'observe-t-on à l'anode ? (réactions possibles mettant en jeu les couples oxydant/réducteur Cl_2/Cl^- et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

Q.26. : Qu'observe-t-on à la cathode ? (réactions possibles mettant en jeu les couples oxydant/réducteurs : Na^+/Na et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$).

2.3. : Expérience complémentaire (réalisée par le professeur)

E.27. : On électrolyse la même solution dans un électrolyseur avec des électrodes de platine (électrodes inattaquables).

E.28. : On recueille les gaz dans de petits tubes.

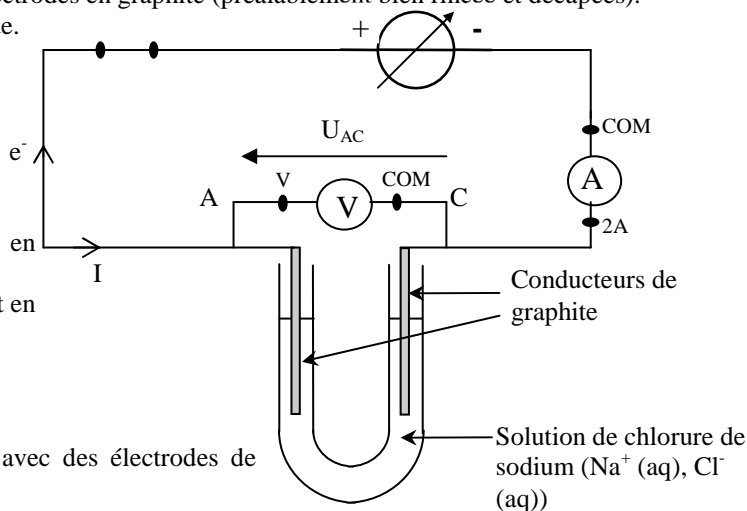
Q.29. : Le gaz dégagé à l'anode a été caractérisé. Quel est ce gaz ?

E.30. : On présente une allumette enflammée devant le tube que renferme le gaz dégagé à la cathode.

Q.31. : Que se passe-t-il ? Quel est ce gaz ?

Q.32. : Ecrire chaque demi équation correspondant à chaque transformation ayant lieu à chaque électrode.

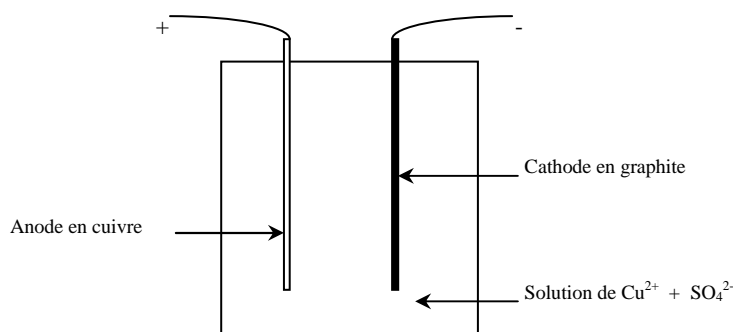
E.33. : En déduire l'équation bilan de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium. Pourquoi le volume de gaz dans le tube de l'anode est-il beaucoup moins important que le volume de gaz dans le tube de la cathode ?



3) Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (électrolyse dite à anode soluble) (réalisée par le professeur)

3.1. : Matériel et solution

E.34. : Réaliser le même montage que précédemment ; le tube en U est remplacé par un bécher, l'anode est en cuivre (fil) et la cathode est en graphite. Le bécher contient une solution de sulfate de cuivre à $1,0 \cdot 10^{-1}\text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{pH} = 4$.



3.2. : Expérience et observations

E.35. : Régler la tension entre l'anode et la cathode à la valeur $U_{AC} = 2\text{ V}$, et veiller au maintien de cette valeur au cours de l'électrolyse.

E.36. : Poursuivre l'électrolyse jusqu'à ce qu'un dépôt apparaisse à la cathode.

Q.37. : Quel est ce dépôt ?

E.38. : Inverser la polarité des électrodes.

Q.39. : Qu'observe-t-on ? (à l'anode, les réactions possibles mettent en jeu les couples oxydant/réducteur : Cu^{2+}/Cu ; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; à la cathode les réactions possibles mettent en jeu les couples oxydant/réducteur : Cu^{2+}/Cu ; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$)

Q.40. : Ecrire chaque demi équation correspondant à chaque transformation ayant lieu à chaque électrode.

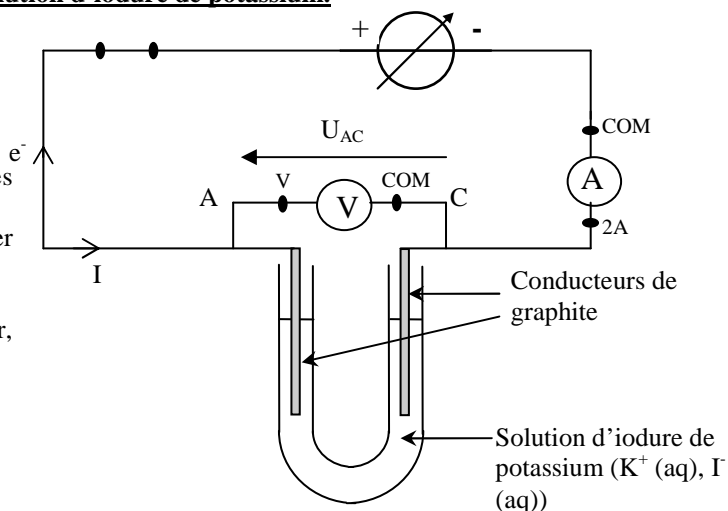
Q.41. : En déduire l'équation bilan de l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre avec une anode en cuivre (électrolyse dite à anode soluble)

Q.42. : Quel est le phénomène qui a lieu au cours de cette électrolyse ?

II.- Aspect quantitatif d'une électrolyse : électrolyse d'une solution d'iodure de potassium.

1) Matériel et solutions

- E.53. : Vérifier que vous disposez de :
- 1 solution d'iodure de potassium à 1 mol.L⁻¹
 - 1 tube en U avec des électrodes en graphite nettoyées (grattoir puis rinçage au cyclohexane).
 - 1 générateur de tension continue réglable (boîtier jaune)
 - 1 erlenmeyer
 - 1 montage pour dosage : burette de 25mL, bécher, agitateur magnétique.



2) Expérience

- E.54. : Les électrodes étant à l'extérieur de la solution d'iodure de potassium, régler la tension U_{AC} à $\approx 5V$ (en réalité faire en sorte qu'à la fermeture du circuit, on ait $I \approx 8\text{ mA}$).
- E.55. : Plonger les électrodes dans la solution.
- E.56. : Fermer l'interrupteur en déclenchant le chronomètre.
- E.57. : Maintenir l'intensité constante $I = 8\text{ mA}$ pendant $\Delta t = 10\text{ min}$ (en ajustant éventuellement le curseur du rhéostat au cours de l'électrolyse).
- E.58. : Ouvrir l'interrupteur.
- E.59. : Récupérer la solution du tube en U dans un erlenmeyer.
- E.60. : Rincer avec un peu d'eau distillée le tube en U et l'anode.
- E.61. : Récupérer les eaux de rinçage puis les ajouter dans l'erlenmeyer.
- Q.62. : Citer les réactions possibles aux électrodes : lister les couples oxydant/réducteur et donner les demi-équations électroniques associées.
- Q.63. : Ecrire la demi-équation correspondant à chaque transformation ayant réellement lieu à chaque électrode. Justifier.
- Q.64. : En déduire l'équation bilan de l'électrolyse d'une solution d'iodure de potassium.
- E.65. : Doser le diiode contenu dans la solution par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration molaire volumique $c = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$.
- S.66. : Faire le schéma de l'expérience.
- E.67. : Utiliser la solution de thiodène pour déterminer la fin du dosage.
- Q.68. : Quel est le volume de thiosulfate versé à l'équivalence ?

$$V_{th} = \dots\dots\dots\text{mL}$$

- Q.69. : Quelle est la quantité de matière d'électrons $n(e^-)_{\text{transféré}}$ au cours de l'électrolyse ?
- Q.70. : Rappeler la demi équation d'électrolyse à l'anode.
- Q.71. : En déduire une relation entre $n(e^-)_{\text{transféré}}$ et $n(\text{I}_2)$.
- Q.72. : Ecrire l'équation bilan du dosage.
- Q.73. : En déduire la relation entre $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}}$ et $n(\text{I}_2)$
- Q.74. : En déduire la relation entre $n(e^-)_{\text{transféré}}$ et $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}}$
- Q.75. : Comparer la quantité d'électricité Q mise en jeu à la quantité d'électricité $Q_{\text{transféré}}$:

$$Q = I * \Delta t$$

$$Q_{\text{transféré}} = N.e.n(e^-)_{\text{transféré}} \text{ soit :}$$

$$Q_{\text{transféré}} = 6.10^{23} * 1,6.10^{-19} * n(e^-)_{\text{transféré}}$$

Avec : N : nombre d'Avogadro ;
 e : charge électrique élémentaire.

Q.76. : Conclure.