

TP de chimie : l'électrolyse

I But du TP

Montrer qu'une transformation peut avoir lieu dans le sens inverse de celui d'une évolution spontanée en la « forçant ».

II Matériel

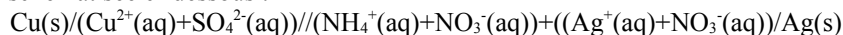
- Solutions de sulfate de cuivre (1,0 mol.L⁻¹), de nitrate d'ammonium (1,0 mol.L⁻¹), de nitrate d'argent (1,0.10⁻⁴ mol.L⁻¹), de chlorure de sodium (0,5 mol.L⁻¹) et de chlorure de sodium saturée.
- Solution d'indigo, phénolphtaléine.
- Fil d'argent, lame de cuivre, électrodes de carbone.
- Béchers, tube en U.
- Générateur 20 V, interrupteur, multimètres.

III Manipulations

1 Le sens d'évolution d'un système peut-il être inversé ?

a) Réalisation expérimentale d'une pile Cu/Ag

- Réaliser la pile schématisée ci-dessous :



Avec $C(\text{CuSO}_4) = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, volume de 50 mL,

$C(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, volume de 50 mL et $C(\text{AgNO}_3) = 1,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, volume de UNE goutte.

- Mettre la pile en court-circuit en utilisant un ampèremètre dans le sens que vous désirez.

(* 1) Compléter le schéma du dispositif ('s'inspirer du TP piles) et positionner à l'avance les bornes du milliampèremètre comme vous le désirez.

2) Déduire de l'indication de l'ampèremètre les bornes de cette pile, vérifier si la schématisation de la pile donnée plus haut est correcte, préciser l'anode et la cathode, écrire les équations des réactions se faisant aux électrodes puis celle de la réaction de la pile de telle manière que l'évolution réelle des systèmes corresponde aux sens directs de ces équations.

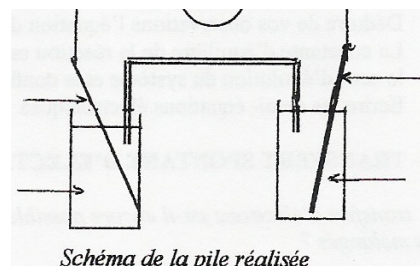
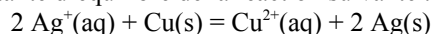


Schéma de la pile réalisée

3) Calculer $Q_{r,i}$. On précise qu'une goutte correspond à 1/20^{ème} de mL.

On donne la valeur de la constante d'équilibre de la réaction suivante :



$$K = 2,2.10^{15}$$

4) Le critère d'évolution spontanée est-il bien vérifié ?

5) Quelle aurait été la valeur $Q_{r,i}$ du quotient de réaction si on avait rempli le bécher de la cathode par la solution de nitrate d'argent seulement ? Placer $Q_{r,i}$, $Q_{r,i}^0$ et K sur un axe. Qu'a-t-on voulu simuler en ajoutant si peu d'ions Ag^+ ?

6) On rappelle que la force électromotrice E de la pile est la différence entre le potentiel du pôle positif moins celui du pôle négatif. en circuit ouvert (intensité nulle). Mesurer la fem E de cette pile. En temps « normal », elle est égale à 0,45 V environ. La valeur expérimentale de E confirme-t-elle l'idée de la question précédente ?

b) Transformation forcée

- Relier la pile précédente à un générateur (borne + du générateur reliée à l'électrode d'argent) en série avec un interrupteur. Ajouter un ampèremètre.
- Avant de fermer le circuit, prélever 1 mL du contenu du bécher possédant la solution de nitrate d'ammonium. Ajouter au prélèvement deux gouttes de solution de chlorure de sodium saturée. Observer.
- Fermer le circuit et augmenter progressivement la valeur de la tension du générateur de 1 V à 12 V.

(* 1) Schématiser le circuit en indiquant le sens conventionnel du courant d'après la lecture faite à l'ampèremètre.

• Après 15 minutes de fonctionnement, prélever 1 mL du contenu du bécher possédant la solution de nitrate d'ammonium. Ajouter au prélèvement deux gouttes de solution de chlorure de sodium saturée. Observer.

2) Conclusion : quelle réaction s'est faite à l'électrode d'argent ? A l'autre électrode ? En déduire le sens de la transformation dans ce b). Est-ce en accord avec le sens réel du courant ? Préciser la cathode et l'anode.

3) Reprendre la fem de la pile en débranchant le générateur après ces 15 minutes.

4) Qu'est-on parvenu à faire ? Pourquoi la transformation est-elle qualifiée de « forcée » ? Rôle du générateur ?

*Vous venez de réaliser la recharge d'un accumulateur. Lorsque celui-ci fonctionne de façon spontanée, il se nomme **pile** et on dit qu'il se décharge. Lorsque celui-ci est soumis à une transformation forcée, appelée **électrolyse** dans ce cas, on dit qu'il se recharge. Les termes de « pile rechargeable », bien qu'employés dans la vie courante, sont à bannir.*

2 Application industrielle : électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium

a) Dispositif expérimental et expérience

- Remplir un tube en U avec une solution de chlorure de sodium.
- Fixer les électrodes de carbone et les relier au générateur.
- Ajouter dans le circuit un interrupteur et un ampèremètre.
- Brancher un voltmètre aux bornes des électrodes.
- Appliquer entre les électrodes une tension de 15 V.

b Observations et interprétation

Les couples pouvant intervenir ici sont les suivants : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{aq})$; $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{Na}^+_{(\text{aq})}/\text{Na}(\text{s})$; $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-(\text{aq})$.

(* 1) Quelles sont les espèces présentes susceptibles d'être réduites ? susceptibles d'être oxydées ?

(* 2) Donner les $\frac{1}{2}$ équations associées en utilisant d'abord des H^+ si besoin, puis les modifier légèrement pour prendre en compte le caractère neutre de la solution au départ.

3) Quelques indications :

- On note que H_2 , O_2 et Cl_2 s'ils apparaissent, s'échappent en partie sous forme gazeuse.
- La phénolphtaléine présente la zone de virage suivante :

Forme acide	-	Zone de virage	Forme basique
incolore	-	8,2 - 10	rose

- L'indigo permet de mettre en évidence le dichlore.

(* 4) Faites un schéma du dispositif (inspirez vous de votre livre pour dessiner le tube en U). Préciser les bornes + et - du générateur. Indiquer le sens conventionnel du courant.

5) D'après le sens réel du courant, préciser l'anode et la cathode.

6) Qu'observez-vous au niveau des électrodes ?

7) Après quelques minutes de fonctionnement, verser quelques gouttes de solution d'indigo dans les deux compartiments.

Observer. Puis verser quelques gouttes de phénolphtaléine dans les deux compartiments. Observer.

8) A partir des observations faites, précisez les espèces réduite et oxydée. En déduire l'équation de la réaction d'électrolyse de la solution de chlorure de sodium.

*Remarque : la transformation est ici une transformation forcée mais il ne s'agit pas d'un accumulateur puisqu'il n'y a pas deux compartiments séparés par un pont ionique. L'appareil utilisé s'appelle un **électrolyseur** (les deux électrodes sont immergées dans la même solution).*