

# TP N°11-PROF : EXEMPLE DE TRANSFORMATION FORCÉES ET APPLICATIONS

## Objectifs :

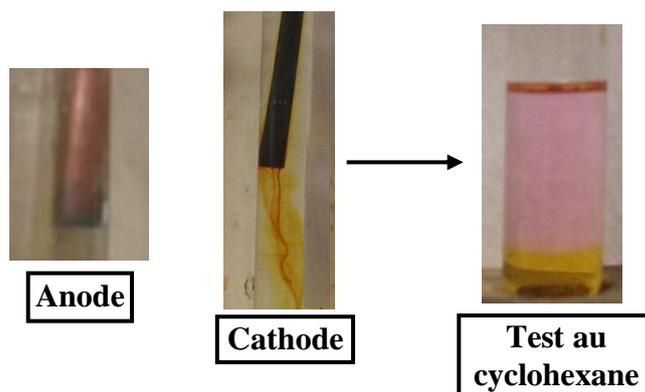
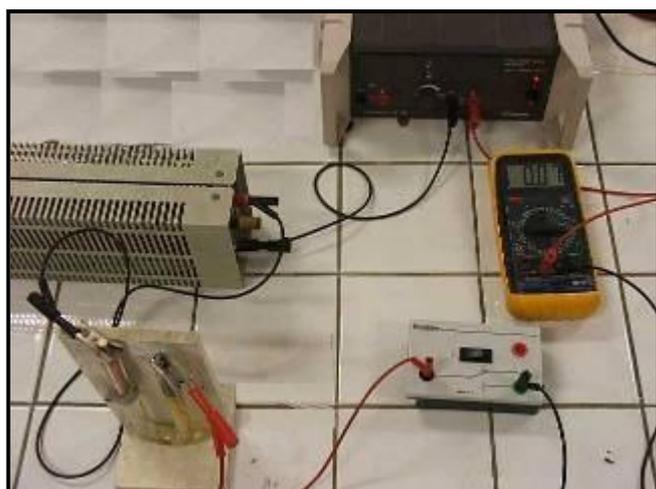
- Montrer que l'on peut forcer une transformation.
- Effectuer le bilan quantitatif d'une électrolyse.

## Présentation de la démarche :

- Réaliser des transformations en imposant le sens de déplacement des électrons : électrolyse d'une solution d'iodure de zinc(II) et électrolyse de l'eau en milieu acide.
- Écrire les différentes réactions pouvant avoir lieu aux électrodes ; à l'aide des observations expérimentales, indiquer celles qui ont effectivement lieu.
- Vérifier, lors de l'électrolyse de l'eau, que le volume de dioxygène mesuré expérimentalement est compatible avec la valeur calculée dans les conditions de l'expérience.

## I Expérience 1 : Aspect qualitatif d'une électrolyse : électrolyse de la solution aqueuse d'iodure de zinc(II) :

### 1) Manipulation :



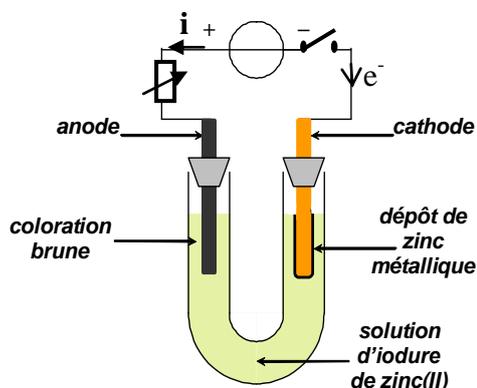
### 2) Questions :

#### a. Schéma du montage électrique :

##### Rôle du rhéostat :

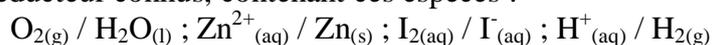
Pour faire des analyses quantitatives

intensité du courant dans le circuit constante. Mais celle-ci variant légèrement au cours du temps, on modifie le curseur du rhéostat pour réajuster en pratique, ce n'est pas facile à faire).

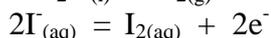
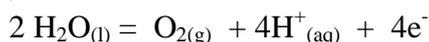


#### b. Inventaire des espèces chimiques en solution : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ , $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ , $\text{I}^{-}_{(aq)}$ , $\text{H}^{+}_{(aq)}$

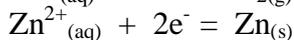
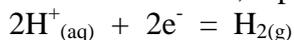
Voici les couples oxydoréducteur connus, contenant ces espèces :



➤ s :



➤ Et à la cathode, il peut se produire plusieurs réductions :



c. Observations et conclusions :

- e □
- liée au pôle négatif du générateur, on observe un dépôt noir et un dégagement gazeux.  
**L'espèce obtenue est du diiode en solution dans l'eau.**

celui-ci, étant **plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau**, va passer dans ce solvant organique.

On observe alors □

On a réalisé une **extraction liquide-liquide** pour caractériser un produit.

d. Réactions effectives aux électrodes :

- Au pôle +, on a donc la réaction faisant **apparaître du diiode** :  $2\text{I}^-_{(aq)} = \text{I}_{2(aq)} + 2\text{e}^-$   
Simultanément, **on pourrait avoir un dégagement de dioxygène**, mais sur **électrode en graphite**, la **surtension de dégagement est grande**, et nous n'observons pas ce dégagement.
- Au pôle -  
suivante :  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- = \text{Zn}_{(s)}$  : le **dépôt noir observé est un dépôt de zinc solide**.  
Simultanément à la formation de ce dépôt noir de zinc, il y a un **dégagement de dihydrogène**, la surtension sur électrode de cuivre étant faible.

Rq : choix des électrodes :

Aussi, nous pouvons expliquer le choix d'une électrode de cuivre pour cathode : d'une part, le zinc solide accrochera mieux sur du cuivre que sur du graphite, et d'autre part, ce dépôt noir sera davantage visible sur une électrode jaune (cuivre) que sur une électrode noire (graphite).

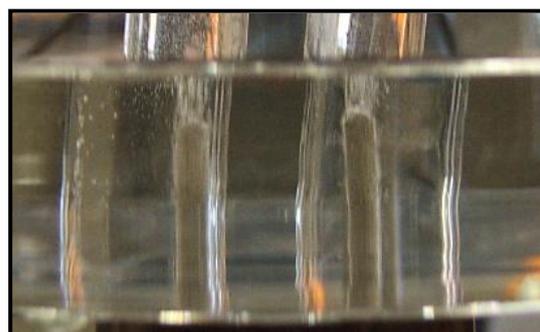
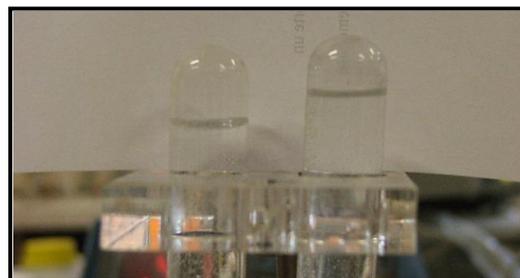
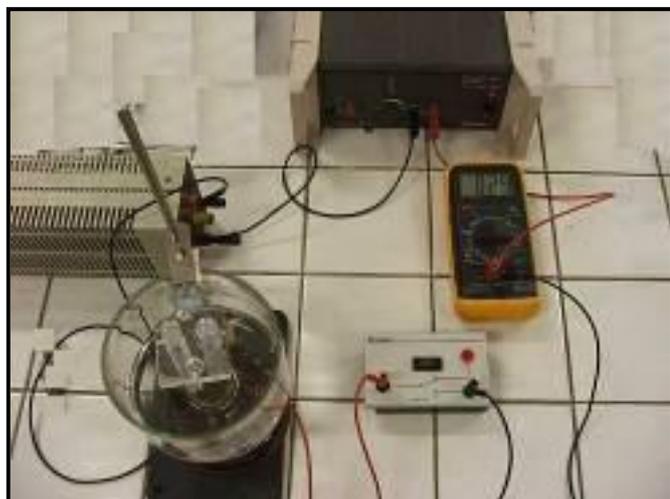
e. Nature des réactions aux électrodes et noms des électrodes :

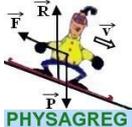
Au pôle +, on observe une **oxydation** **anode**.

Au pôle -, on observe une **réduction**, cette électrode est la **cathode**.

## II Expérience 2 : Aspect quantitatif d'une électrolyse : électrolyse de l'eau en milieu acide :

1) Manipulation :





Résultats expérimentaux :  $I = 0,30 \text{ A}$  ;  $t = 649 \text{ s}$  ;  $V(\text{O}_2) = 10,0 \text{ mL}$  ;  $V(\text{H}_2) = 20,0 \text{ mL}$  ;  
 $T = 20^\circ\text{C}$  ;  $P = 1010 \text{ hPa}$

2) Questions :

a. Calcul du volume molaire dans les conditions expérimentales :

$$0\text{hPa} : V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \times T}{P} = \frac{8,314 \times 293}{101000} = 2,41 \times 10^{-2} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

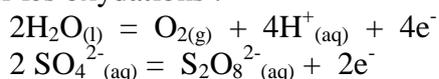
Or  $1\text{m}^3$   $n = 24,1 \text{ L/mol}$

b. Inventaire des espèces chimiques en solution et réactions possibles aux électrodes :

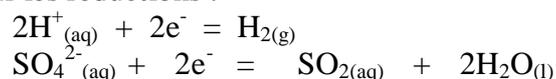
Les espèces  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ ,  $\text{H}^+_{(aq)}$  sont présentes.

Les réactions possibles sont :

➤ Pour les oxydations :



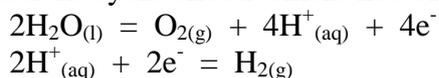
➤ Pour les réductions :



c. Réactions ayant effectivement lieu aux électrodes :

Des dégagements de dioxygène et de dihydrogène sont observés et mis en évidence.

Les réactions ayant effectivement lieu ont donc pour équation :



Rq : choix des électrodes :

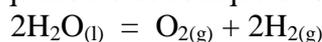
La manipulation marche très bien avec des électrodes de platine, mais si on les remplace par des électrodes de graphite, le dégagement de dioxygène ne se fait pas correctement, en tout cas pas dans les proportions attendues.

En effet, la surtension de dégagement de  $\text{O}_2$  sur le graphite est grande, la tension appliquée ne suffit pas à atteindre cette surtension.

Ce problème n'apparaît pas avec le dihydrogène, dont la surtension de dégagement sur le graphite est faible.

d. Equation de

On multiplie par deux la deuxième demi-équation électronique et on ajoute membre à membre les deux demi-équations. On a alors :



e. Qua \_\_\_\_\_ :

on a :  $n = \frac{I \times \Delta t}{F}$

f. \_\_\_\_\_ :

Equation de la réaction		$2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^-$			
Etat du système	Avancement				
Etat initial	0	n	0		0
En cours de transformation	x	n - 2x	x		4x
Etat final	$x_f$	n - 2 $x_f$	$x_f$		4 $x_f$

n : beaucoup

g. Correspondance entre théorie et expérience : volume de  $\text{O}_2$  dégagé :

$$\text{On a } n(\text{O}_2) = x_f = \frac{n(e^-)}{4} = \frac{I \times \Delta t}{4 \times F} = \frac{0,30 \times 649}{4 \times 96500} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On calcul le volume :  $V(O_2)_{th} = n \times V_m = 5.0 \times 10^{-4} \times 24.1 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ L}$

Expérimentalement on a trouvé  $V(O_2)_{exp} = 10 \text{ mL}$ , ce qui donne un écart relatif de  $\frac{12-10}{12} = 16\%$

h. Comparaison des rapports des volumes dégagés aux quantités de matière :  
se :

Equation de la réaction		$2H_2O(l)$	=	$O_{2(g)}$	+	$2H_{2(g)}$
Etat du système	Avancement					
Etat initial	0	n		0		0
En cours	x	n - 2x		x		2x
Etat final	$x_f$	n - 2 $x_f$		$x_f$		2 $x_f$

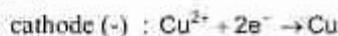
On a expérimentalement  $\frac{V(H_2)}{V(O_2)} = \frac{20}{10} = 2.0$  alors que  $\frac{n(H_2)}{n(O_2)} = \frac{2x_f}{x_f} = 2$

Il y a une bonne adéquation entre les rapports des volumes expérimentaux et théoriques.

Complément prof :

Le passage d'un courant électrique dans une solution à l'aide d'un générateur de courant permet d'effectuer des réactions qui n'auraient pas lieu spontanément. L'électrolyse ne pourra avoir lieu que si l'on applique une différence de potentiel (ddp)  $\geq$  à la fem du système équivalent qui fonctionnerait en pile.

L'électrode où s'effectue la réduction est connectée au pôle (-) du générateur. Le schéma ci-contre montre l'électrolyse d'une solution aqueuse de  $Cu^{2+}$  :



En théorie, la quantité de matière obtenue par électrolyse ne dépend que de l'intensité du courant  $i(A)$  et du temps d'électrolyse  $t(s)$  ; c'est la loi de Faraday :  $Q = i \times t$ . La masse  $m$  de produit est donnée par :

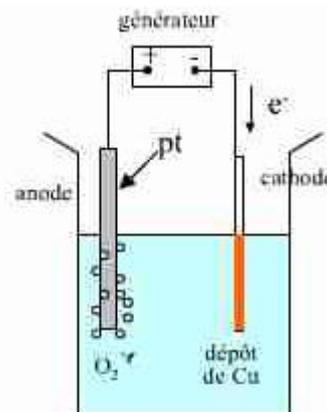
$m = \frac{i \times t}{n \times F} M$  avec  $n$  le nombre de moles d'électrons nécessaires pour former 1 mole de produit de masse molaire  $M$

En pratique, on n'obtient une quantité notable de produit par électrolyse que si la ddp est nettement supérieure à la fem de la pile. Le potentiel supplémentaire est appelé surtension. Par exemple, l'électrolyse de l'eau sur électrode de Pt ne peut se faire que pour une ddp de l'ordre de 1,8V (au lieu de 1,23V). La surtension dépend des électrodes utilisées.

Exemple : masse de cuivre obtenue par électrolyse d'une solution de  $Cu^{2+}$  pour  $i=0,85A$  et  $t=20mn$

$$m(Cu) = \frac{0,85 \times 20 \times 60}{2 \times 96368} \times 63,55 = 0,336g$$

L'électrolyse est utilisée pour déposer des métaux (galvanoplastie) : Ag (argenture), Au (dorure), Ni (nickelage).....



Source : <http://umtice.univ-lemans.fr/file.php/15/CHIM102A/html/swf-CHIM102A-3-9.html>