

## 1 Électrolyse de l'eau

L'électrolyse de l'eau est l'une des voies de synthèse du dihydrogène. Les électrolyseurs transforment l'énergie électrique en énergie chimique (*électro-* pour électricité, *-lyse* pour coupure). La manipulation proposée permet d'étudier leur fonctionnement et de déterminer le rendement de cette transformation d'énergie.

### 1.1 Réactions aux électrodes

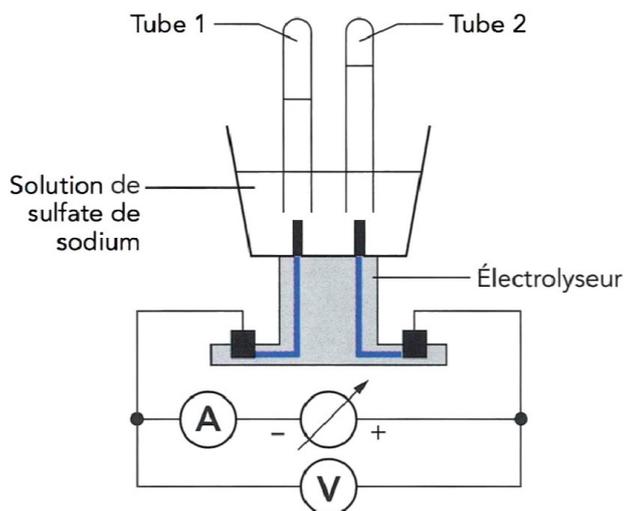


FIG. 1 – Dispositif expérimental de l'électrolyse.

- Introduire 150 mL de solution de sulfate de sodium  $2\text{Na}_{(\text{aq})}^{+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$  à  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans l'électrolyseur.
- Ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol à la solution précédente.
- Remplir deux tubes à hémolyse, notés 1 et 2 sur le schéma ci-dessus, avec la solution précédente.
- Fermer les tubes, les retourner sur l'électrolyseur, les déboucher et les fixer au-dessus des électrodes de façon à ce qu'ils n'enferment pas les électrodes (important!).
- Brancher les composants tels qu'indiqué (on utilise la tension réglable pour le générateur de tension continue, tel que l'indique le symbole ci-dessus, donc les bornes noire et jaune).

Appel n° 1 pour vérification par (le Génial Professeur) CHAURAND avant la mise sous tension !

- Régler le générateur de tension continue sur la valeur maximale atteignable tout en déclenchant le chronomètre.

Typiquement, les valeurs maximales sont de l'ordre de  $U = 6,0 \text{ V}$  et de  $I = 0,200 \text{ mA}$ , mais ces valeurs dépendent beaucoup de la forme des électrodes, de leur immersion dans l'électrolyte, du générateur, de la

phase de la Lune et de votre groupe sanguin, en autres paramètres pertinents.

- Vérifier de temps à autre ces deux valeurs, tout au long de l'électrolyse. Si elles varient, prier une divinité quelconque (il est inutile à ce stade de pleurer à chaudes larmes).

a. Notez vos observations sur votre compte-rendu : tension maximale, intensité maximale, évolution de la teinte de la solution des tubes 1 et 2, comparaison des volumes de gaz.

b. Que traduit le changement de couleur de la solution dans chacun des tubes ?

Teintes	acide	sensible	basique
BBT	jaune	vert	bleue
pH	< 6	6 à 7,6	> 7,6

FIG. 2 – Zone de virage du BBT.

- Sans attendre que le tube 2 soit rempli de gaz, sans toucher les électrodes qui sont sous tension, boucher le tube 1 avant de le sortir de la solution, le retourner et le déboucher en présentant simultanément une allumette enflammée à son extrémité ouverte.
- Arrêter le générateur et le chronomètre lorsque le deuxième tube est plein de gaz. Pour un arrêt précis du chronomètre, il faut guetter la première bulle de gaz s'échappant du tube ! Noter le temps  $\Delta t$  chronométré.
- Boucher le tube 2 avant de le sortir de la solution, le retourner en introduisant une bûchette incandescente dans sa partie supérieure.

c. Notez les résultats des tests caractéristiques et en déduire la nature des gaz produits dans chaque tube.

d. Sur le schéma, indiquer le sens conventionnel du courant ainsi que le sens des électrons.

e. Déduire des observations expérimentales l'équation de la réaction qui se produit à chacune des électrodes.

Oxydant	Réducteur	$E^0$ (V)
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$		-2,71
$\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^+$		-2,23
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$		-0,83
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$		-0,44
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$		-0,04
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$		0,00
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		0,19
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$		1,26

FIG. 3 – Table des potentiels standards d'oxydoréduction.

f. Identifier anode et cathode sans omettre de rappeler les définitions de ces termes.

g. Déterminer l'équation de la réaction qui décrit le fonctionnement global de l'électrolyseur. Les volumes respectifs des deux gaz obtenus sont-ils cohérents avec la stoechiométrie de cette équation ?

h. Pourquoi a-t-on utilisé une solution aqueuse de sulfate de sodium et non de l'eau pure pour réaliser l'électrolyse de l'eau ?

i. Quels sont les porteurs de charge responsables du passage du courant dans la solution ? Dans les fils ? Dans quels sens se déplacent-ils ?

## 1.2 Tracé de la caractéristique

- Reprendre le montage précédent sans placer les tubes au-dessus des électrodes.
- Régler la tension  $U$  appliquée aux bornes de l'électrolyseur à une dizaine de tensions entre zéro et la tension maximale trouvée dans la première partie. Pour chaque réglage, noter l'intensité  $I$ .

j. Tracer la caractéristique  $U = f(I)$ .

k. L'équation de la caractéristique est-elle du type :

- $U = E' + r \cdot I$  ;
- $U = r \cdot I$  ;
- $U = E - r \cdot I$  ?

Justifier votre choix.

l. Déduire de la caractéristique la valeur de la force contre électromotrice  $E'$  et de la résistance interne  $r$  de l'électrolyseur.

## 1.3 Rendement

- Expliquer comment on peut trouver que le volume de gaz contenu dans les tubes à hémolyse utilisés est

16 mL, en utilisant l'éprouvette graduée de 20 mL à disposition au bureau. Faire l'essai.

m. L'électrolyseur reçoit de l'énergie électrique qu'il convertit partiellement en énergie chimique. Sur le schéma de la chaîne énergétique de l'électrolyseur ci-dessous, compléter.

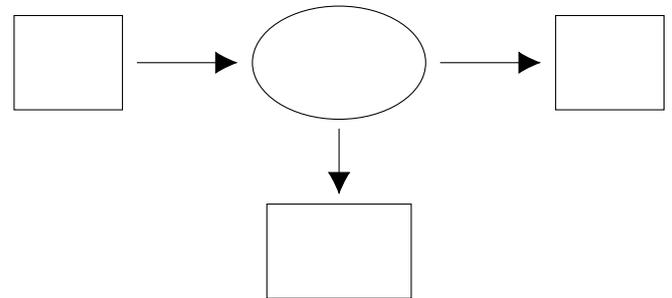


FIG. 4 – Chaîne énergétique d'un électrolyseur.

n. L'énergie reçue par l'électrolyseur est :

$$E_{\text{elec}} = U \cdot I \cdot \Delta t$$

La calculer.

o. L'énergie utile produite par l'électrolyseur est :

$$E_{\text{chim}} = E' \cdot I \cdot \Delta t$$

La calculer.

p. L'énergie perdue est notée  $E_{\text{jou}}$ . Trouver son expression en fonction de  $r$ ,  $I$  et  $\Delta t$ , et la calculer.

q. Définir le rendement  $\eta$  et trouver son expression :

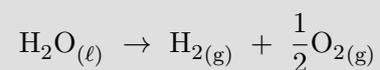
$$\eta = \frac{E'}{U}$$

Le calculer.

## 1.4 Production de dihydrogène

r. À partir du volume de gaz produit et de l'équation de la réaction, calculer la quantité de matière d'eau ayant été dissociée. Donnée :  $V_m = 24,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le volume molaire des gaz à 25 °C.

s. La dissociation d'une mole d'eau :



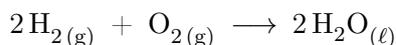
nécessite une énergie  $\Delta H^0 = 282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Conclure.

t. Utiliser les résultats précédents pour calculer le coût de la production d'un kilogramme de dihydrogène. Donnée : coût de l'électricité : 0,0812 €/kWh.

## 2 Révisions – Changer le sens d'évolution d'un système chimique

### 2.1 Transformation spontanée

- La combustion du gaz dihydrogène  $H_2$  dans le dioxygène  $O_2$  est une transformation spontanée, d'équation-bilan :



- Une réaction identique, mais maîtrisée, non explosive, est mise à profit dans les piles à combustible à hydrogène.

### 2.2 Transformation forcée

Peut-on inverser le sens de cette transformation ?

**Expérience :** électrolyse de l'eau rendue conductrice par ajout d'acide sulfurique.

Le dégagement gazeux est plus important à l'électrode négative. On effectue les tests caractéristiques des gaz suivants :

- le gaz formé à l'électrode négative produit une détonation caractéristique lorsqu'on approche une flamme : c'est du dihydrogène  $H_2$ .
- le gaz formé à l'électrode positive ravive la combustion d'une bûchette incandescente : c'est du dioxygène  $O_2$ .

Il se forme un volume de dihydrogène double de celui de dioxygène. L'équation de la réaction est donc :



ce qui correspond à la transformation inverse de la transformation spontanée. On parle de *transformation forcée*.

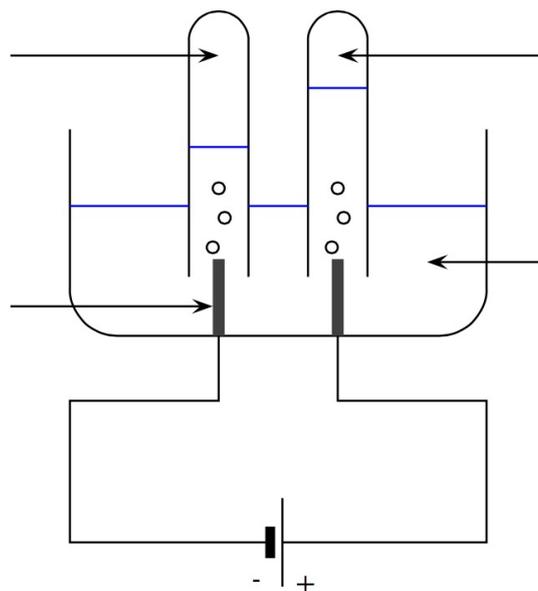


FIG. 5 – Électrolyse de l'eau.

Cette transformation constitue une *électrolyse*, qui signifie étymologiquement « décomposition par le courant électrique ».

Lorsqu'un générateur de tension continue fournit de l'énergie électrique au système, il peut le forcer à évoluer, et lui imposer d'évoluer dans le sens inverse de son sens d'évolution spontanée.

## 3 Exemples d'électrolyses (résolutions types)

### 3.1 Électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique

Il s'agit à nouveau de l'électrolyse de l'eau acidifiée vue ci-dessus, mais que j'appelle différemment exprès pour vous habituer à différentes dénominations. Cet exemple simple permet de dégager une méthode de résolution générale.

- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite, l'eau, des ions oxonium  $H_3O^+$  et sulfate  $SO_4^{2-}$ .
- **Le courant entre** dans l'électrolyseur par l'électrode reliée au  $\oplus$  du générateur. Des électrons quittent cette électrode pour le circuit électrique ; si des espèces chimiques perdent des électrons, c'est que l'électrode est le siège d'une **oxydation**.

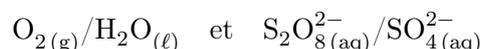
L'électrode à laquelle se produit l'oxydation est appelée **anode**.

Comme cette électrode est reliée au pôle  $\oplus$  du géné-

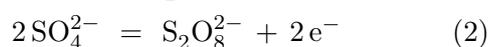
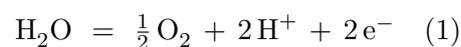
rateur, les anions de la solution se déplacent dans sa direction, confirmant l'appellation.

Les anions migrent à l'anode.

Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs qui pourraient être oxydés à l'anode :



Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



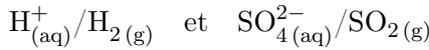
- **Le courant quitte** l'électrolyseur par l'électrode reliée au  $\ominus$  du générateur. Des électrons arrivent à cette électrode, c'est donc qu'il s'y produit une **réduction**.

L'électrode à laquelle se produit la réduction est appelée la **cathode**.

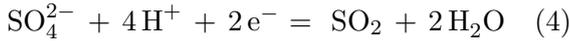
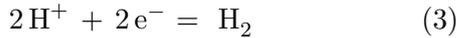
Dans la solution, les cations se déplacent vers cette électrode.

Les cations migrent à la cathode.

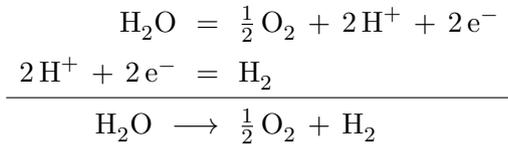
Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles quels sont les oxydants qui pourraient être réduits à la cathode :



Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dioxygène et de dihydrogène, ce qui permet de sélectionner (1) et (3) pour le bilan de l'électrolyse :



### 3.2 Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium

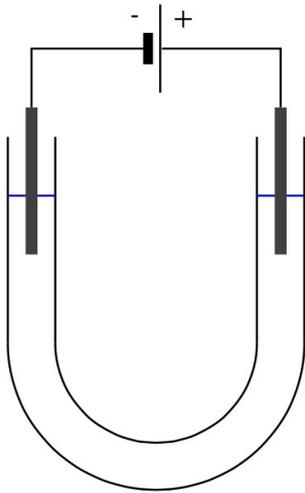


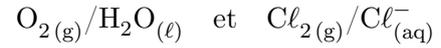
FIG. 6 – Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium.

Il s'agit exactement du même montage que précédemment, à la différence qu'au lieu d'acidifier l'eau avec de l'acide sulfurique pour la rendre conductrice, on utilise de l'eau salée comme électrolyte.

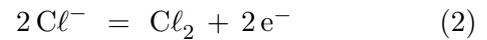
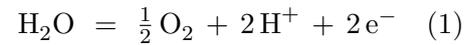
On verse donc une solution de chlorure de sodium  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  dans un tube en U. Dans le but de caractériser les produits qui vont se former, on ajoute à la solution quelques gouttes d'un indicateur coloré acido-basique, comme la phénolphtaléine. On plonge deux électrodes de graphite reliées à un générateur de tension.

Dès la mise en route, on constate des dégagements gazeux de part et d'autre, avec un rosissement de la phénolphtaléine à l'électrode  $\ominus$ . Il apparaît donc des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  à cette électrode. À l'autre électrode  $\oplus$ , on verse quelques gouttes d'indigo, qui se décolore, ce qui constitue un test caractéristique du gaz dichlore  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ .

- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite C (solide), l'eau, des ions sodium  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$ .
- Recherchons, dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs :



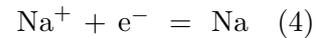
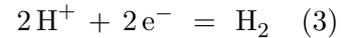
Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



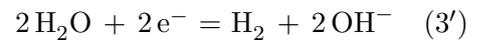
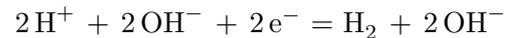
- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les oxydants :



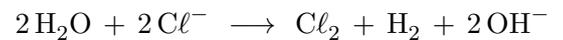
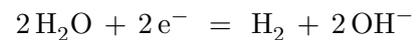
Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



Nous sommes en milieu basique, donc la demi-équation (3) écrite en milieu acide ( $\text{H}^+$ ) doit être modifiée, en ajoutant des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  de part et d'autre, et en utilisant l'autoprotolyse de l'eau  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dichlore et de dihydrogène, ainsi qu'une hausse du pH du même côté que le dégagement de dihydrogène ; ce qui permet de sélectionner (2) et (3') pour le bilan de l'électrolyse :



La constante d'équilibre de cette équation vaut  $K = 4,6 \times 10^{-60}$  (valeur trouvée dans des tables numériques au labo). Le sens naturel de cette équation est donc le sens direct, l'électrolyse effectuée ici correspondant au sens inverse.

Point de vue pratique, le dichlore étant un gaz toxique, il faudrait réaliser cette électrolyse sous la hotte.

### 3.3 Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II)

On verse dans un tube en U une solution de bromure de cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^-$  de couleur turquoise. On adapte deux électrodes de graphite reliées à un générateur de tension.

Dès la mise en route, on constate un dégagement gazeux à l'électrode  $\oplus$ . Au bout d'un quart d'heure, on constate un dépôt rougeâtre sur l'électrode  $\ominus$ , et un jaunissement de la solution au voisinage de l'électrode  $\oplus$ . À cette dernière électrode, on verse quelques millilitre de cyclohexane, qui se colore en jaune, ce qui constitue un test caractéristique du gaz dibrome  $\text{Br}_{2(g)}$ .

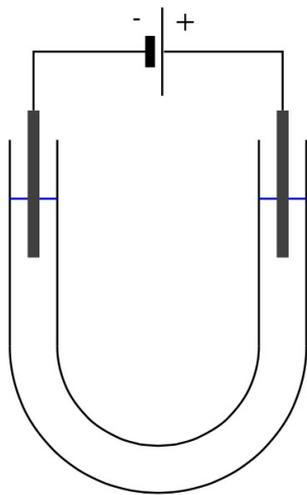
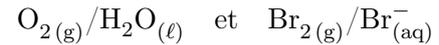


FIG. 7 – Électrolyse d'une solution de bromure de cuivre (II).

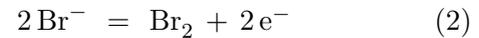
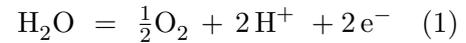
- Les espèces chimiques présentes dans l'électrolyseur sont : le graphite, l'eau, les ions cuivre (II)  $\text{Cu}^{2+}$  et

bromure  $\text{Br}^-$ .

- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les réducteurs :



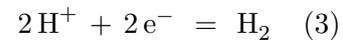
Les oxydations susceptibles de se produire à l'anode sont donc :



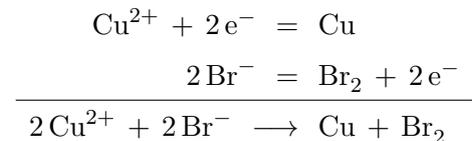
- Recherchons dans les couples d'oxydoréduction disponibles, quels sont les oxydants :



Les réductions susceptibles de se produire à la cathode sont donc :



- Expérimentalement, on constate un dégagement de dibrome et un dépôt de cuivre métallique ; ce qui permet de sélectionner (2) et (4) pour le bilan de l'électrolyse :



La constante d'équilibre de cette équation vaut  $K = 8,3 \times 10^{-26}$  (valeur trouvée dans des tables numériques au labo). Le sens naturel de cette équation est donc le sens direct, l'électrolyse effectuée ici correspondant au sens inverse.

On peut multiplier les exemples à l'infini ; l'essentiel est d'avoir en tête la méthode en six points :

1. Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans la solution électrolytique initiale ;
2. Écrire les équations des oxydations et des réductions susceptibles de se produire à partir de ces espèces chimiques ;
3. Déterminer les produits formés aux électrodes grâce aux observations ;
4. En déduire l'oxydation ayant effectivement lieu à l'anode et la réduction ayant effectivement lieu à la cathode ;
5. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de l'électrolyse ;
6. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial du système ;
7. Comparer à la constante d'équilibre correspondante et conclure.

## Exercices pour la séance n° 20

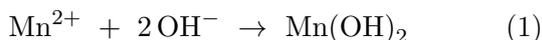
19.1 N° 9 p. 61

19.2 N° 10 p. 61

19.3 N° 15 p. 64

## 4 Corrigé du TP de la séance n° 18 – Dosage du dioxygène

- o. Réaction des ions manganèse (II)  $\text{Mn}^{2+}$  avec les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  pour former l'hydroxyde de manganèse (II)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  :

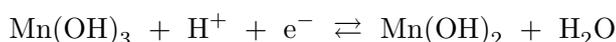


Remarque quant aux équations : on utilise une flèche simple ( $\rightarrow$ ) car les équations sont totales. En l'absence de cette propriété, on ne va pas pouvoir utiliser les réactions pour un dosage (totale, rapide, univoque).

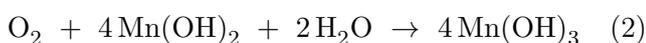
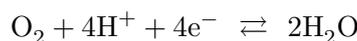
- p. Demi-équation rédox pour le couple ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) :



Demi-équation pour le couple ( $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) :



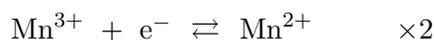
Réaction entre l'hydroxyde de manganèse (II) et le dioxygène, pour former de l'hydroxyde de manganèse (III) : il faut multiplier la deuxième demi-équation par quatre et inverser son sens pour faire disparaître les électrons, sans oublier de simplifier :



- q. Réaction de l'hydroxyde de manganèse (III)  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  avec les ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour former des ions manganèse (III)  $\text{Mn}^{3+}$  :



- r. Réaction des ions manganèse (III)  $\text{Mn}^{3+}$  avec les ions iodure  $\text{I}^-$  pour former des ions manganèse (II)  $\text{Mn}^{2+}$  et du diiode  $\text{I}_2$  : il faut écrire les demi-équations pour chacun des deux demi-couples, et multiplier la première par deux :



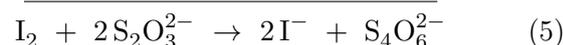
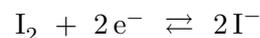
- s. Dans la réaction (2), une mole de dioxygène dissous produit 4 moles d'hydroxyde de manganèse (III) qui produisent à leur tour 4 moles d'ions manganèse (III) dans la réaction (3), donc :

$$n(\text{Mn}^{3+}) = 4 \cdot n(\text{O}_2)$$

- t. Dans la réaction (4), 2 moles de manganèse (III) réagissent avec une mole d'ions iodure pour former une mole de diiode, donc :

$$n(\text{Mn}^{3+}) = 2 \cdot n(\text{I}_2)$$

- u. Réaction de titrage, entre le diiode  $\text{I}_2$  et les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  : il faut écrire les demi-équations pour chacun des deux couples et les additionner :



- v. Dans la réaction (5), il faut 2 moles d'ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et une mole de diiode  $\text{I}_2$  pour former les ions tétrathionate et iodure, donc :

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot n(\text{I}_2)$$

- w. Si on regroupe toutes les relations précédentes, afin de déterminer la quantité de dioxygène  $n(\text{O}_2)$  en fonction de celle de thiosulfate  $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  versé lors du dosage, on trouve :

$$n(\text{O}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{4}$$

Les concentration et volume versé de thiosulfate sont notés  $C_1$  et  $V_1$ , donc :

$$n(\text{O}_2) = \frac{C_1 \cdot V_1}{4}$$

- x. Pour  $V_1 = 14,7$  mL :

$$n(\text{O}_2) = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 14,7 \times 10^{-3}}{4} = 1,84 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

En négligeant le volume d'acide sulfurique ajouté, la concentration de dioxygène dans l'eau est donc :

$$[\text{O}_2] = \frac{n(\text{O}_2)}{V_0} = \frac{1,84 \times 10^{-5}}{50,0 \times 10^{-3}} = 3,68 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- y. Conversion en concentration massique :

$$t(\text{O}_2) = [\text{O}_2] \cdot M(\text{O}_2)$$

$$t(\text{O}_2) = 3,68 \times 10^{-4} \times 32,0$$

$$t(\text{O}_2) = 11,8 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 11,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

- z. L'eau du robinet dosée est de qualité « excellente ».