

Montage 18

Expériences sur l'électrolyse en solution aqueuse.

Introduction

- Définition de l'électrolyse
- Domaine de stabilité d'une espèce (thermodynamique)
- Système lents/rapides (cinétique)

I. Electrolyse du solvant

1. Domaine d'électroactivité de l'eau

Tracé des courbes intensité-potential des couples de l'eau (courbe anodique et courbe cathodique). Utilisation d'une solution d'acide sulfurique 1 mol/L et d'électrodes de platine.

On précisera l'importance du montage à 3 électrodes (référence, travail et contre-électrode).

On montrera le domaine d'électroactivité de l'eau, le "front" du solvant ainsi que la forte surtension anodique (système lent pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$) et la faible surtension cathodique (système rapide pour le couple H^+/H_2) en ayant préalablement placé les potentiels des couples. Ainsi : la thermo correspond au potentiel et la cinétique à l'intensité.

2. Détermination du Faraday

Calcul du volume molaire à partir de l'électrolyse de l'eau acidifiée (montage précédent). Stabiliser l'alimentation, relever l'intensité et mesurer le volume de dihydrogène dégagé pendant un certain temps (1 à 2 minutes). On calculera ainsi la valeur du Faraday, en rappelant sa signification physique, et en la comparant à sa valeur théorique.

Il faut fournir une tension suffisante afin de réaliser l'électrolyse de l'eau (tension minimale à lire sur la courbe intensité-potential tracée en première partie). Il se produit l'oxydation de l'eau à l'anode (production de dioxygène) et réduction de l'eau à la cathode (production de dihydrogène). On montrera qu'il se produit deux fois plus de dihydrogène que d'oxygène (en accord avec les coefficients stoechiométriques).

$Q = I \cdot \Delta T = n(e) \cdot F$, on calculera la valeur du volume molaire dans les conditions de l'expérience.

II. Electrolyse sans intervention chimique des électrodes

Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium. On réalise l'électrolyse dans un tube en U, entre électrodes de graphite. On montre que l'on observe un dégagement de dihydrogène (caractère basique) et de dichlore (caractère oxydant).

D'un point de vue thermodynamique, on devrait observer la formation de dioxygène ($E = 1,23\text{V}$) à l'anode au lieu du dichlore ($E = 1,36\text{V}$). Ceci est dû à la trop forte surtension anodique du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ sur graphite, moins élevée dans le cas du couple du dichlore.

On précisera que l'obtention de l'eau de Javel se fait par regroupement des deux compartiments car l'oxydation du dichlore par les ions hydroxyde conduit à la formation d'ions hypochlorite.

III. Electrolyse avec intervention chimique des électrodes

1. Expérience de l'anode soluble

Purification du cuivre. Un fil de cuivre fin (anode) et une plaque de cuivre (cathode), dans une solution d'acide sulfurique molaire. On applique une tension de l'ordre de 1V pendant quelques secondes. On peut mettre en série un ampèremètre pour montrer la coupure du fil de cuivre.

A l'anode on observe l'oxydation du fil de cuivre et à la cathode la réduction des ions cuivre II en cuivre métallique. Il s'agit d'un procédé industriel permettant la purification des métaux, notamment dans l'industrie de pointe.

2. Étamage

Protection d'un clou par étamage. Electrolyse d'une solution de chlorure d'étain à 1 mol/L entre un clou et une électrode de graphite. Une tension assez faible suffit à procéder à la protection du clou.

Le potentiel du couple de l'étain vaut $-0,14V$: une tension faible est donc suffisante pour réaliser l'expérience. A l'anode, on observe l'oxydation de l'eau et à la cathode on observe la réduction des ions étain II en étain métallique sur le clou.

Il s'agit du procédé industriel de protection contre la corrosion des boîtes de conserve métallique : il s'agit du "fer blanc".

Conclusion

- Importance industrielle de l'électrolyse : purification, fabrication eau de javel, fabrication soude.
- Autres procédés de recouvrement : étamage, nickelage, zincage,...
- Galvanisation : protection des bateaux, le fer blanc, ...