

Électrolyse

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE FARADAY.

- Libération d'hydrogène par électrolyse et mesure du volume d'hydrogène V .
- Détermination de la charge Q à partir de la mesure du courant en fonction du temps $I(t)$.
- Calcul des constantes de Faraday F .

UE3020700

07/15 UD

NOTIONS DE BASE GENERALES

L'électrolyse est le fractionnement d'un composé chimique sous l'action du courant électrique. Le processus de la conduction électrique est ainsi relié à un fractionnement de la matière, où la charge transportée Q et la quantité de matière libérée n sont proportionnelles. La constante de proportionnalité est appelée constante de Faraday F et est une constante naturelle universelle.

Plus précisément, pour la proportionnalité entre la charge Q et le nombre de moles n , il faut toujours tenir compte de la quantité de matière libérée ainsi que de la valence z des ions libérés. Sachant que :

$$(1) \quad Q = F \cdot n \cdot z$$

On détermine la constante de Faraday en mesurant la valeur de la charge Q et le nombre de moles n d'une procédure électrolytique lorsque l'on connaît la valence.

Dans l'expérience, l'électrolyse de l'eau libère une certaine quantité d'hydrogène et d'oxygène. Pour déterminer la charge transportée Q , on mesure le profil temporel du courant électrique $I(t)$ et on détermine Q par intégration :

$$(2) \quad Q = \int I(t) dt.$$

Le nombre de moles n_H des ions hydrogènes libérés est déterminé à partir du volume d'hydrogène collecté V_{H_2} à température ambiante θ et pression extérieure p . Il convient de noter cependant, que l'hydrogène est collecté sous forme moléculaire et que deux ions d'hydrogène ont été libérés pour chaque molécule d'hydrogène collectée. L'équation caractéristique du gaz idéal nous donne :

$$(3) \quad n_H = 2 \cdot \frac{p \cdot V_{H_2}}{R \cdot T}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} : \text{constante universelle des gaz.}$$

En raison de la faible conductivité de l'eau distillée, de l'acide sulfurique dilué à concentration 1 mole/litre est utilisé pour l'électrolyse de l'eau.

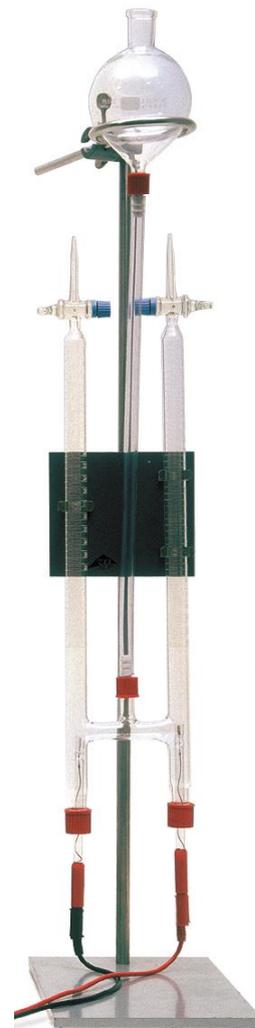


Fig. 1 : Voltamètre de Hofmann.

LISTE DES APPAREILS

1	Voltamètre de Hofmann	U14332	1002899
1	Bloc d'alimentation CC 0 – 20 V, 0 – 5 A	U33020	1003311/2
1	Multimètre numérique à mémoire	U118241	1008631
1	Set de 15 câbles d'expérimentation, 75 cm	U13800	1002840

Également nécessaire :

1	Thermomètre à tige robuste	U16115	1003013
1	Baromètre anéroïde F	U29948	1010232

Acide sulfurique, 1 mole/litre

CONSIGNES DE SECURITE



L'acide sulfurique dilué est irritant pour les yeux et la peau.

- Porter des lunettes de protection (protection complète), des gants en néoprène ou en vinyle et une blouse de laboratoire.
- En cas de contact avec les yeux ou la peau, rincez / lavez immédiatement avec de l'eau et consultez un médecin.

MONTAGE

Mise en service du voltamètre de Hofmann

- Monter le voltamètre de Hofmann en respectant le mode d'emploi et le poser éventuellement dans une bassine de collecte adaptée.
- Commencer par bloquer la cuve de détente à hauteur maximale sur la tige du support (Fig. 1). Sortir autant que possible l'anneau du support hors du manchon vers l'avant.
- Ouvrir les deux robinets biseautés sur les tubes de collecte de gaz.
- Transvaser env. 200 ml d'acide sulfurique dilué (1 mol/l) depuis la bouteille de stockage vers un bécher adapté.
- Transvaser prudemment l'acide sulfurique dilué depuis le bécher vers la cuve de détente. Pour cela, insérer légèrement l'extrémité du bécher dans l'ouverture de la cuve de détente. Abaisser au fur et à mesure la hauteur de la cuve de détente lors du remplissage, jusqu'à ce que les tubes de collecte de gaz soient complètement remplis. À la fin du processus de remplissage, les niveaux de la cuve de détente et des deux tubes de collecte de gaz doivent être identiques et à hauteur des robinets biseautés (Fig. 2 haut).
- Connecter le pôle négatif du bloc d'alimentation CC à l'électrode du tube de collecte de gaz gauche, puis intercaler le multimètre numérique en série pour mesure du courant (Fig. 2 haut). Connecter le pôle positif du bloc d'alimentation CC à l'électrode du tube de collecte de gaz droite.

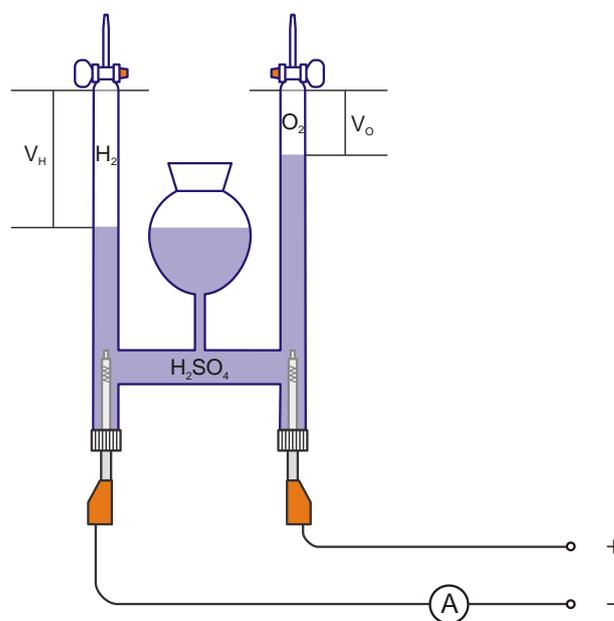
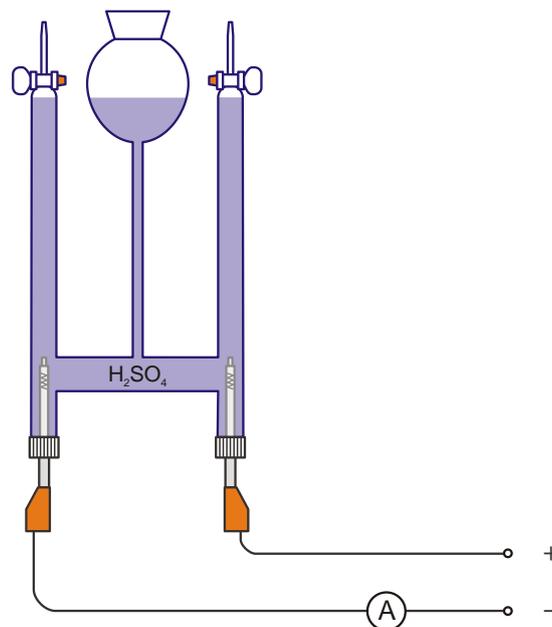


Fig. 2 : Schématisation de la mesure au début (en haut) et à la fin (en bas).

Installation du logiciel de multimètre numérique

Le logiciel livré avec le multimètre numérique n'est pas utilisé au profit d'une version plus récente.

- Ne pas encore connecter le multimètre numérique à l'ordinateur.
- Télécharger ici le logiciel (fichier rar) :
www.3bscientific.de/datenbank/download/Software-for-1008631.zip

- Extraire le fichier rar dans un dossier dédié.
- Exécuter « setup.exe » et suivre les instructions.

Mise en service du multimètre numérique

- Connecter le multimètre numérique à l'ordinateur à l'aide du câble USB fourni.
- Allumer le multimètre numérique tout en appuyant sur le bouton « PC-LINK ». L'écran du multimètre numérique affiche « PC-LINK » en haut à gauche. Le multimètre numérique devrait automatiquement être détecté par l'ordinateur comme un nouveau matériel lors du premier branchement et installé.
- Démarrer le logiciel. Cliquer sur « Pause » dans la barre de menu. Le message suivant s'affiche en bas à gauche « Enregistrement suspendu, cliquez sur Pause pour continuer ».
- Dans la barre de menu, cliquez sur « Connexion », sélectionnez le multimètre manuel 3415 dans « Appareil : », puis confirmez en cliquant sur « OK ».
- Dans la barre de menu, cliquez à nouveau sur « Connexion » et sélectionnez le port COM correspondant dans « Connecter ». Comme « Pause » est activé (voir ci-dessus), le multimètre numérique ne commence pas encore à enregistrer les valeurs de mesure.
- Dans la barre de menu, cliquez sur « Avancé » et sélectionnez « Intervalle... ». Dans la fenêtre pop-up (« définir intervalle »), saisissez 00:00:01 comme « Valeur », ce qui signifie qu'une mesure sera enregistrée toutes les secondes.

MISE EN ŒUVRE

Préparation

- Brancher les deux robinets biseautés.
- Allumer le bloc d'alimentation CC, régler la tension maximale $U_0 = 20 \text{ V}$ ($I \approx 0,75 \text{ A}$) et laisser tourner l'électrolyse sans enregistrer les valeurs de mesure durant env. 5 minutes afin de saturer le liquide avec du gaz.
- Arrêter la tension U_0 .
- Ouvrir prudemment les deux robinets biseautés, de sorte que H_2 dans le tube de collecte de gaz gauche et O_2 dans le droit puissent se dégager et que le niveau de liquide originel soit à nouveau atteint.

Mesure

- Refermer les deux robinets biseautés.
- Allumer la tension $U_0 = 20 \text{ V}$.
- Observer le dégagement de gaz au tube de collecte de gaz H_2 (pôle négatif) de l'appareil de décomposition de l'eau et abaisser la cuve de détente de sorte que le niveau reste identique dans la cuve de détente et dans le tube de collecte H_2 (Fig. 2 bas).

Dès que le niveau de liquide a atteint la marque 5 ml :

- Cliquer sur « Pause » dans la barre de menu du logiciel afin de démarrer l'enregistrement des valeurs de mesure. Le courant augmente doucement avec env. 5 mA / min.

Dès que le niveau de liquide a atteint la marque 25 ml :

- Cliquez à nouveau sur « Pause » dans la barre de menu du logiciel afin d'arrêter l'enregistrement des valeurs de mesure et de couper la tension U_0 .
- Dans la barre de menu du logiciel, cliquez sur « Fichier » et enregistrez les données de mesure au format « csv » (pour Excel®) dans « Enregistrer... ».
- Mesurer la température ambiante θ et la pression atmosphérique p puis noter les deux valeurs.

EXEMPLE DE MESURE

Volume de départ V_1 :	5 cm ³
Volume de fin V_2 :	25 cm ³
Température ambiante θ :	27,5°C
Pression atmosphérique p :	1012 hPa

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	06.07.2015 17:56:11	0,757	A	0,757	A
1	06.07.2015 17:56:13	0,757	A	0,757	A
2	06.07.2015 17:56:14	0,757	A	0,757	A
3	06.07.2015 17:56:15	0,757	A	0,757	A
4	06.07.2015 17:56:16	0,757	A	0,757	A
5	06.07.2015 17:56:17	0,757	A	0,757	A
6	06.07.2015 17:56:18	0,757	A	0,757	A
7	06.07.2015 17:56:19	0,757	A	0,757	A
8	06.07.2015 17:56:20	0,757	A	0,757	A
9	06.07.2015 17:56:21	0,757	A	0,757	A
10	06.07.2015 17:56:22	0,757	A	0,757	A
11	06.07.2015 17:56:23	0,757	A	0,757	A
12	06.07.2015 17:56:24	0,757	A	0,757	A
13	06.07.2015 17:56:25	0,757	A	0,757	A
14	06.07.2015 17:56:27	0,757	A	0,757	A
15	06.07.2015 17:56:28	0,757	A	0,757	A
16	06.07.2015 17:56:29	0,757	A	0,757	A
17	06.07.2015 17:56:30	0,757	A	0,757	A
18	06.07.2015 17:56:31	0,757	A	0,757	A
19	06.07.2015 17:56:32	0,757	A	0,757	A
20	06.07.2015 17:56:33	0,757	A	0,757	A
21	06.07.2015 17:56:34	0,757	A	0,757	A
22	06.07.2015 17:56:35	0,757	A	0,757	A
23	06.07.2015 17:56:36	0,757	A	0,757	A
24	06.07.2015 17:56:37	0,757	A	0,757	A
25	06.07.2015 17:56:38	0,757	A	0,757	A
26	06.07.2015 17:56:40	0,757	A	0,757	A
27	06.07.2015 17:56:41	0,757	A	0,757	A
28	06.07.2015 17:56:42	0,757	A	0,757	A
29	06.07.2015 17:56:43	0,757	A	0,757	A
30	06.07.2015 17:56:44	0,757	A	0,757	A
31	06.07.2015 17:56:45	0,759	A	0,759	A
32	06.07.2015 17:56:46	0,759	A	0,759	A
33	06.07.2015 17:56:47	0,759	A	0,759	A
34	06.07.2015 17:56:48	0,759	A	0,759	A
35	06.07.2015 17:56:49	0,759	A	0,759	A
36	06.07.2015 17:56:50	0,759	A	0,759	A
37	06.07.2015 17:56:51	0,759	A	0,759	A
38	06.07.2015 17:56:53	0,759	A	0,759	A
39	06.07.2015 17:56:54	0,757	A	0,757	A
40	06.07.2015 17:56:55	0,757	A	0,757	A
41	06.07.2015 17:56:56	0,757	A	0,757	A
42	06.07.2015 17:56:57	0,759	A	0,759	A
43	06.07.2015 17:56:58	0,757	A	0,757	A
44	06.07.2015 17:56:59	0,759	A	0,759	A
...
198	06.07.2015 17:59:45	0,769	A	0,769	A

Fig. 3 : Affichage des valeurs de mesure enregistrées avec le multimètre numérique dans Excel® (extrait du fichier csv).

ÉVALUATION

- Ouvrir le fichier csv avec les valeurs de mesure du courant par rapport au temps, par ex. dans Excel® (Fig. 3).
- Convertir les valeurs de temps dans la colonne « DateTime » au format « Nombre » avec 5 décimales.
- Retirer la valeur de la première cellule à toutes les valeurs de la colonne « DateTime ».
- Multiplier toutes les valeurs de la colonne « DateTime » avec 86400 s, puis les convertir au format « Nombre » avec 0 décimale. Les valeurs de temps sont maintenant présentées en secondes (Fig. 4).

Index	DateTime	Value	Unit	UValue	UUnit
0	0	0,757	A	0,757	A
1	2	0,757	A	0,757	A
2	3	0,757	A	0,757	A
3	4	0,757	A	0,757	A
4	5	0,757	A	0,757	A
5	6	0,757	A	0,757	A
6	7	0,757	A	0,757	A
7	8	0,757	A	0,757	A
8	9	0,757	A	0,757	A
9	10	0,757	A	0,757	A
10	11	0,757	A	0,757	A
11	12	0,757	A	0,757	A
12	13	0,757	A	0,757	A
13	14	0,757	A	0,757	A
14	16	0,757	A	0,757	A
15	17	0,757	A	0,757	A
16	18	0,757	A	0,757	A
17	19	0,757	A	0,757	A
18	20	0,757	A	0,757	A
19	21	0,757	A	0,757	A
20	22	0,757	A	0,757	A
21	23	0,757	A	0,757	A
22	24	0,757	A	0,757	A
23	25	0,757	A	0,757	A
24	26	0,757	A	0,757	A
25	27	0,757	A	0,757	A
26	29	0,757	A	0,757	A
27	30	0,757	A	0,757	A
28	31	0,757	A	0,757	A
29	32	0,757	A	0,757	A
30	33	0,757	A	0,757	A
31	34	0,759	A	0,759	A
32	35	0,759	A	0,759	A
33	36	0,759	A	0,759	A
34	37	0,759	A	0,759	A
35	38	0,759	A	0,759	A
36	39	0,759	A	0,759	A
37	40	0,759	A	0,759	A
38	42	0,759	A	0,759	A
39	43	0,757	A	0,757	A
40	44	0,757	A	0,757	A
41	45	0,757	A	0,757	A
42	46	0,759	A	0,759	A
43	47	0,757	A	0,757	A
44	48	0,759	A	0,759	A
...
198	214	0,769	A	0,769	A

Fig. 4 :Affichage des valeurs de mesure enregistrées avec le multimètre numérique dans Excel® (extrait du fichier csv) après ajustement du format date/heure.

- Faire un graphique avec les valeurs de mesure du courant (colonne « Valeur ») et le temps en seconde (colonne « DateTime ») (Fig. 5).

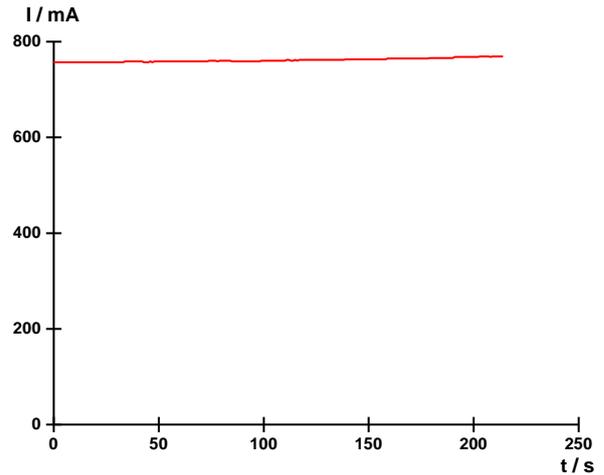


Fig. 5 : Rapport temporel du courant.

Le courant augmente de manière quasi-linéaire avec le temps.

- Ajuster une droite $I(t) = m \cdot t + k$ aux points de mesure :

$$(4) \quad m = 6,0 \cdot 10^{-5} \frac{A}{s} \\ k = 0,7554 A$$

- Définir la charge Q selon (2) comme suit ($t_{max} = 214$ s, voir Fig. 4) :

$$(5) \quad Q = \int_0^{t_{max}} I(t) dt = \int_0^{t_{max}} (m \cdot t + k) dt \\ = \int_0^{t_{max}} m \cdot t dt + \int_0^{t_{max}} k dt = \frac{1}{2} \cdot m \cdot t_{max}^2 + k \cdot t_{max} \\ = 163 As$$

- Calculer le volume d'hydrogène :

$$(6) \quad V_{H_2} = V_2 - V_1 = 20 cm^3 .$$

- Calculer la température absolue :

$$(7) \quad T = \theta + 273K = 300,5K .$$

Pour la valence des ions hydrogène : $z_H = 1$. Les équations (1) et (3) fournissent ainsi l'équation conditionnelle pour la constante de Faraday

$$(8) \quad F = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2} \cdot n_H} = Q \cdot \frac{R \cdot T}{2 \cdot p \cdot V_{H_2}} .$$

Avec les grandeurs calculées dans (5), (6) et (7), et la pression atmosphérique mesurée p, on obtient finalement la valeur

$$(9) \quad F = 163 As \cdot \frac{8,324 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 300,5K}{2 \cdot 1012hPa \cdot 20cm^3} = 10,1 \cdot 10^4 \frac{As}{mol} .$$

La valeur tirée de la mesure est à moins de 5 % de la valeur indiquée dans la littérature spécialisée $F = 9,6 \cdot 10^4 As/mol$.

Pour comparaison, il est aussi possible de définir le volume V_{O_2} de l'oxygène accumulé. Il équivaut à la moitié du volume d'hydrogène, car chaque molécule d'eau décomposée libère deux ions hydrogène et un ion oxygène. En effet, la valence des ions d'oxygène est $z_O = 2$.

INFORMATIONS SUPPLEMENTAIRES

Des erreurs systématiques se produisent par la dissolution, principalement de l'oxygène dans l'électrolyte, par l'adhérence de bulles de gaz sur les parois en verre, par augmentation de la température de l'électrolyte et du gaz suite au passage du courant.

L'oxygène atomique libéré lors de l'électrolyse réagit partiellement en formant de l'acide persulfurique. La quantité d'oxygène recueillie est donc quelque peu inférieure à la quantité d'oxygène dégagée. C'est pourquoi on utilise la quantité d'hydrogène pour l'évaluation.

