

TP 16 : Électrolyse – Obtention de cuivre et courbe $i=f(E)$



Capacités expérimentales travaillées :

- Choisir les électrodes adaptées à une mesure électrochimique
- Construire un dispositif électrochimique à partir de sa représentation symbolique
- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour réaliser des courbes courant-potentiel

Le cuivre est le plus ancien métal usuel utilisé par l'homme. Il est naturellement présent dans la croûte terrestre et est essentiel au développement de toute forme de vie. Le but de ce TP est d'étudier le cuivre pour voir sa formation par électrolyse mais aussi d'étudier la courbe $i=f(E)$ obtenue.

Partie 1 : Élaboration du cuivre par électrolyse

Industriellement, le cuivre métallique peut être préparé à partir d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre obtenue après une lixiviation d'un minerai riche en cuivre. L'électrolyse de la solution de sulfate de cuivre conduit à un dépôt métallique de cuivre que nous souhaitons recueillir.

Objectif : Déposer une fine couche de cuivre sur une électrode de graphite par électrolyse.

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Lire le protocole d'élaboration du cuivre métallique par électrolyse. Faire un schéma du montage et indiquer le sens de circulation des porteurs de charge et du courant. Donner les réactions possibles à l'anode et à la cathode.
2. Dessiner l'allure des courbes intensité-potentiel des espèces mises en présence, en utilisant les données.
3. Prévoir les réactions électrochimiques qui auront lieu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse.
4. Exprimer la tension minimale à appliquer pour réaliser l'électrolyse. Que se passerait-il si on augmentait la valeur de la tension appliquée entre les électrodes au-delà de U_{\min} ?

Protocole : Élaboration du cuivre par électrolyse

- Peser l'électrode de graphite mouillée.
- Introduire dans un bécher environ 100 mL de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à 1,0 mol/L.
- Disposer les électrodes de graphite. Brancher l'ampèremètre en série avec le générateur et un voltmètre en dérivation.
- Électrolyser la solution, en déclenchant le chronomètre, pendant 30 à 60 min, sous un voltage d'environ 2 V. Noter précisément l'intensité du courant I (si le courant I varie de manière non négligeable, noter l'évolution du courant au cours du temps).
- En fin d'électrolyse, peser la cathode en faisant attention à ne pas enlever le dépôt de cuivre !

Données : Potentiels standards et surtensions seuils sur électrode de graphite en milieu acide à 298 K.

- $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\circ_1 = 0,34 \text{ V}$ (couple rapide)
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ_2 = 0,00 \text{ V}$ ($\eta_{c,0} = -0,5 \text{ V}$)
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ_3 = 1,23 \text{ V}$ ($\eta_{a,0} = +0,5 \text{ V}$)
- $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = E^\circ_4 = 2,01 \text{ V}$ ($\eta_{a,0} = +0,5 \text{ V}$)
- $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$ et $F = 96500 \text{ C/mol}$

Partie 2 : Tracé d'une courbe $i=f(E)$ pour le cuivre

Préparation théorique (à faire avant de venir en TP) :

1. Faire un schéma du montage à trois électrodes permettant de déterminer les courbes intensité – potentiel.
2. A l'aide des données fournies dans le document, compléter le schéma du montage précédent avec les potentiels EA0, EA1, EA4, EA5 et SA1.

Document :

L'interface d'acquisition SYSAM-SP5 est une plaque multifonction qui possède un générateur (appelé "sortie analogique" SA1) et plusieurs voltmètres (appelés "Entrées analogiques" EA0, EA1, EA2...) qui peuvent être commandés par ordinateur, à l'aide du logiciel « Latis-Pro ». Ce matériel sera utilisé lors de ce TP pour réaliser le tracé des courbes intensité-potentiel.

Document : Montage à 3 électrodes en utilisant un CAN avec LatisPro

L'électrode de travail **est une plaque d'aluminium.**
La contre électrode **est une seconde électrode de platine.**
L'électrode de référence placée à égale distance des 2 autres électrodes **ECS.**
Le **générateur** est entre la sortie **SA1** de la carte d'acquisition et la masse.
Dans le logiciel, aller dans l'onglet vert (réglage des sorties) :
RAMPE ; min = - 5 V ; max = + 3 V ;
décocher la case GBF ; nombre de période : 1.
Le **voltmètre** est réalisé par les entrées **EA0 et EA4** en mode différentiel.
L'**ampèremètre** est réalisé en prenant la tension aux bornes d'une résistance de 47 Ω par les entrées **EA1 et EA5** en mode différentiel.
Dans le logiciel, régler les paramètres d'acquisition suivants :
Utiliser le mode différentiel **EA1 et EA5.**
2000 points et durée totale = 60 s.
! Pour lancer une acquisition cliquer sur « acquisition ».
! Pour chaque nouvelle acquisition, décocher la case GBF.

Pour tracer les courbes associées aux entrées EA04 et EA15 :
Cliquer sur les entrées analogiques, les cases doivent être blanches.
Ouvrir l'onglet « courbes » et faire glisser manuellement les titres des grandeurs sur les bons axes.
A l'aide de la feuille de calcul vous pouvez tracer de nouvelles grandeurs i et E .

Protocole :

- Réaliser le montage à trois électrodes schématisé. Les électrodes seront plongées dans un bécher de 250 mL avec environ 100 mL de solution de sulfate de cuivre à 1 M acidifiée. Mettre la solution sous agitation.
- Lancer le logiciel « Latis Pro ». Le générateur  et l'acquisition  seront paramétrés comme suit :
 - Les entrées EA0 et EA4 doivent être cochées dans "acquisition" ainsi que la case "mode différentiel".

- Les entrées EA1 et EA5 doivent être cochées dans "acquisition" ainsi que la case "mode différentiel".
- L'acquisition est faite sur une durée totale de 60 s avec 2000 points.
- La RAMPE de tension du GBF est fixée entre -5 V et $+3\text{ V}$
- Décocher la case GBF et choisir "1 période »

Lancer l'acquisition en cliquant sur le bouton « acquisition »  dans la barre des tâches.

Observer la présence de dégagement gazeux au niveau des électrodes.

- Pour visualiser les mesures effectuées, cliquer sur l'icône . A gauche de la fenêtre apparaît la liste des grandeurs mesurées. Cliquer sur le nom d'une variable dans la liste des courbes et, tout en maintenant le bouton de la souris enfoncé, le déplacer avec la souris vers l'axe souhaité.
- Pour simplifier le traitement des données, il est plus simple de tracer les courbes sur « Excel ».

Pour récupérer les valeurs des mesures effectuées, cliquer sur l'icône  : un tableur apparaît. Faire glisser le nom d'une variable vers une colonne du tableur pour faire apparaître les données. Copier ensuite cette colonne de valeur dans Excel et faire de même pour toutes les grandeurs.

- Ce qui est mesuré n'est pas i et E mais les tensions des deux voltmètres U_1 et U_2 . Dans Excel, faire la modification nécessaire pour transformer U_1 en E et U_2 en i .
- Tracer $i = f(E)$. Imprimer cette courbe et indiquer les phénomènes ayant lieu dans les différentes portions de courbe mesurée.

Interprétation des résultats :

1. Attribuer les phénomènes à chaque portion de courbe.
2. Déterminer les surtensions à vide anodique et cathodique (ne pas oublier l'ECS).

A la fin du TP, rendre un compte-rendu par binôme présentant la démarche suivie pour élaborer le cuivre métallique :

Sur l'électrolyse :

Principe de l'électrolyse :

- Schéma du montage
- Allure des courbes intensité-potential, réactions électrochimiques aux électrodes et détermination de U_{\min}

Réalisation de l'électrolyse :

- Tension appliquée, courant i circulant dans le dispositif et durée de l'électrolyse
- Masse m de cuivre déposée sur l'électrode de graphite

Rendement faradique :

- Exprimer et calculer la masse théorique de cuivre déposée par électrolyse en fonction du courant i , de la durée Δt de l'électrolyse, du nombre z d'électrons échangés, de la constante de Faraday F et de la masse molaire du cuivre M_{Cu}
- Rendement faradique de l'électrolyse

Sur les courbes i-E :

- Expliquer le montage utilisé
- donner la courbe expérimentale obtenue et en faire une interprétation