

TP : Électrolyse – Obtention de cuivre par électrolyse et réalisation de courbes $i=f(E)$

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

Partie 1 : Élaboration du cuivre par électrolyse



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.

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 solution acidifiée de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) à 0,1 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 !

Analyse :

- Calculer le rendement faradique de cette électrolyse

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

Partie 2 : Tracé de courbes $i=f(E)$ pour le cuivre

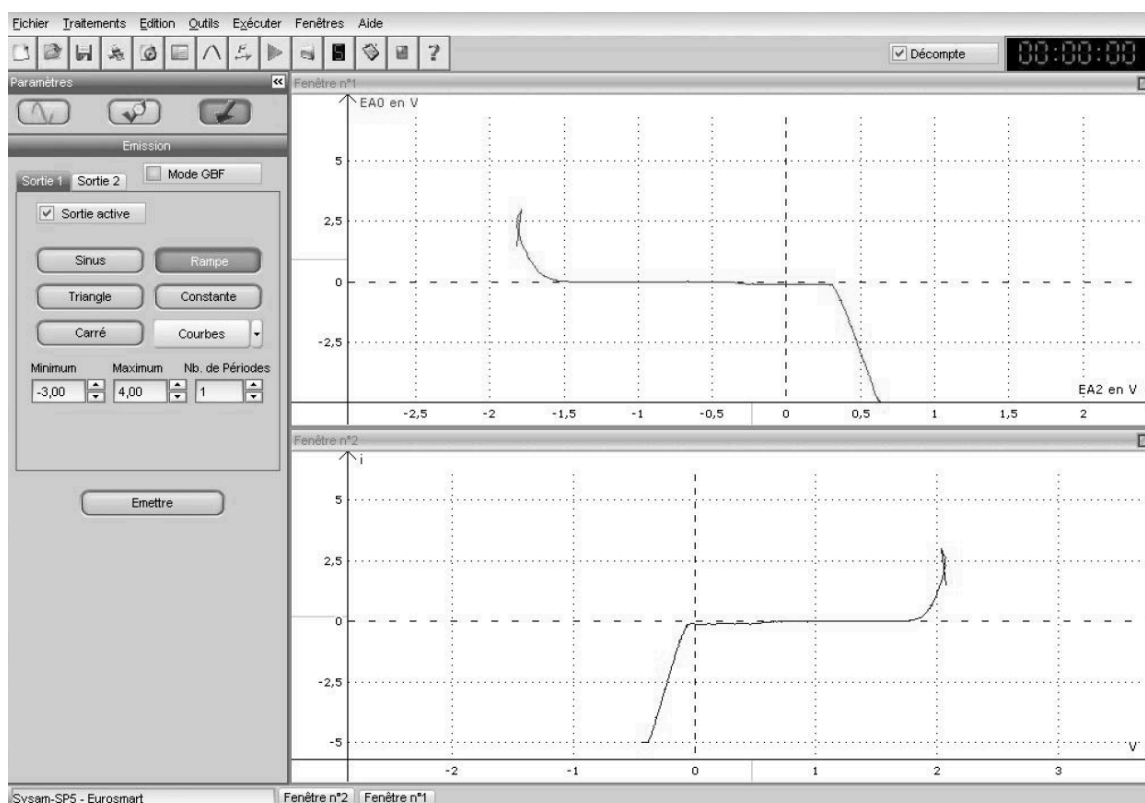
(Partie inspirée du TP de M. Cholet au lycée Charlemagne)

Introduction :

Pour tracer la courbe intensité–potentiel $i=f(E)$ d'une solution, il est nécessaire de :

- faire varier le potentiel E de l'électrode de travail (ici une électrode de platine). Cette variation est réalisée par le logiciel Latis Pro, qui applique entre la sortie SA1 et la masse une tension sous forme de rampe ;
- mesurer l'intensité du courant i arrivant à l'électrode de travail, ce courant étant considéré positif lorsque l'électrode se comporte comme une anode.

L'interface de Latis Pro mesure, à intervalles de temps réguliers, le potentiel E et l'intensité i , puis représente automatiquement les résultats sous forme de graphe.

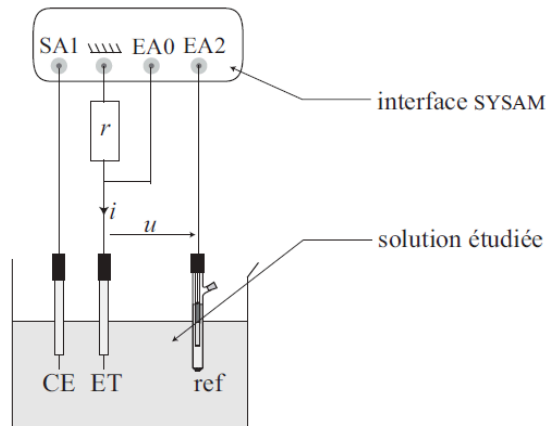


Document A : Le montage

Afin de tracer les courbes intensité–potentiel, on réalise le montage à trois électrodes schématisé ci-dessous. Dans ce montage :

- CE, ET et ref désignent respectivement la contre-électrode (en platine), l'électrode de travail (en platine) et l'électrode de référence (au calomel saturé), dont le potentiel est $E_{ref} \approx 0,24$ V.
- Les trois électrodes doivent être immergées dans la solution étudiée, sans toucher les parois du bécher ni entrer en contact avec le barreau aimanté entraîné par l'agitateur magnétique. L'électrode de référence doit être placée approximativement à égale distance des deux autres électrodes.
- La masse utilisée est celle de l'interface Sysam. Par ailleurs, les impédances d'entrée de EA0 et EA2 sont suffisamment élevées pour empêcher la circulation d'un courant dans ces entrées.
- Enfin, r désigne une résistance initialement fixée à 200Ω , valeur qui pourra être ajustée si nécessaire au cours de l'expérience.

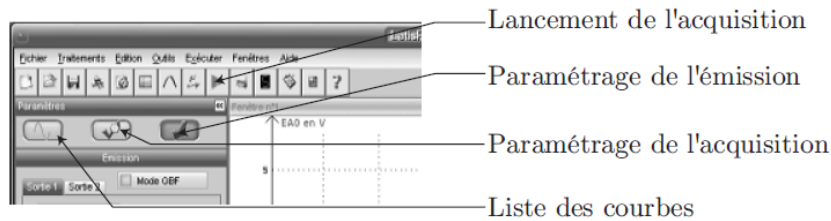
Le logiciel latis pro mesure les tensions EA0 et EA2.



Document B : Paramétrage de LATIS PRO

1. Mise en route

- Relier la sortie du module de conversion courant/tension à l'entrée **EA0** de l'interface **Sysam**.
- Réaliser les branchements électriques conformément au schéma du **II-1**.
- Démarrer l'ordinateur puis ouvrir le logiciel **Latis Pro**.
- Ouvrir la fenêtre de **paramétrage de l'acquisition**.



2. Réglage de l'acquisition

- Pour l'entrée **EA0** : cliquer sur l'icône **EA0**.
- Pour l'entrée **EA2** : cliquer sur l'icône **EA2**.
- Pour les paramètres d'acquisition :
 - Ouvrir la fenêtre de paramétrage de l'acquisition..
 - Fixer les paramètres suivants :
 - **Nombre de points** : 400
 - **Période d'échantillonnage** : $T_e=100$ ms

La durée totale de l'acquisition est donc : $T = 400 \times 0,1 = 40$ s

3. Réglage de l'émission

- Cliquer sur l'icône correspondant à l'émission.
- Décocher **GBF**.
- Cocher **Sortie active**.
- Choisir la forme **Rampe** en cliquant sur l'icône correspondante.
- Fixer l'intervalle de la rampe entre **-5 V et +5 V**.
- Vérifier que le **nombre de périodes** est égal à **1**.

4. Réglage des paramètres graphiques (1)

- Sans fermer **Latis Pro**, fermer toutes les fenêtres graphiques ouvertes.
- Dans le menu **Fenêtre**, sélectionner deux fois **Nouvelle fenêtre**. Deux fenêtres graphiques (**F1** et **F2**) apparaissent.
- Dans le menu **Fenêtre**, cliquer **Mosaïque**.
- Cliquer sur l'icône affichant la **liste des courbes**.
- Pour la fenêtre F1, faire glisser
 - EA0 en ordonnée
 - EA2 en abscisses.

5. Émission – Acquisition

- Lancer l'acquisition en cliquant sur l'icône représentant une **flèche de lecture**.
- Pour arrêter l'acquisition, appuyer sur la touche **Échap** du clavier.

Si nécessaire, ajuster l'intervalle de la rampe (par exemple -6 V / $+6$ V).

6. Calcul du potentiel E et du courant i

- Dans l'onglet **Traitement**, sélectionner **Feuille de calcul**.

- Dans la fenêtre qui s'ouvre, entrer : $E = 0,24 + EA0 - EA2$ puis $i = -EA0/200$.
 - Dans l'onglet **Calcul**, sélectionnez **Exécuter**.
 - Fermer la fenêtre de calcul.
7. Réglage des paramètres graphiques (2)
- Cliquer sur l'icône permettant d'afficher **la liste des courbes**.
 - Dans la fenêtre graphique vide, **faire glisser la variable i** sur l'axe des **ordonnées** et la variable **E** sur l'axe des **abscisses**.
 - Pour ajuster les échelles du graphique, **cliquer près des axes de coordonnées (à l'extérieur du graphe)** puis **faire glisser la souris** afin de modifier les limites des axes.
 - Le premier graphe peut être **conservé ou supprimé**. Il est toutefois conseillé de le garder, car il permet **de suivre l'avancement de l'acquisition des données**.

8. Relevé suivant

Inutile de tout recommencer : il suffit de changer de solution, de relancer l'acquisition et d'attendre !

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

1. Refaire le **schéma du cours** correspondant au **montage à trois électrodes** utilisé pour déterminer les **courbes intensité-potentiel**. Comparer ce schéma avec celui présenté dans le **document A** et faire la correspondance entre les éléments des deux montages.
2. À partir du schéma fourni dans le **document A**, **exprimer le potentiel E** de l'électrode de travail et le **courant i** en fonction des grandeurs EA0, EA2 et r.

Protocole expérimentale :

Effectuer le relevé des courbes intensité-potentiel des solutions suivantes. Vous pourrez faire un print écran des courbes obtenues sur un document word qui sera ensuite imprimé pour annoter les courbes.

- **Courbe 1 :** 100 mL de solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, sous forte agitation.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 2 :** 100 mL de solutions S1 sous forte agitation. S1 contient 50 mL de solution de sel de Mohr et 50 mL de solution d'Alun ferrique.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 3 :** 100 mL de solutions S2 sous forte agitation. S2 contient 10 mL de solution de sel de Mohr et 90 mL de solution d'Alun ferrique.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 4 :** 100 mL de solutions S3 sous forte agitation. S3 contient 90 mL de solution de sel de Mohr et 10 mL de solution d'Alun ferrique.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 5 :** 100 mL de solutions de sel de Mohr sous forte agitation.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 6 :** 100 mL de solutions S1 sans agitation.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.
- **Courbe 7 :** 100 mL de solutions d'Alun ferrique sans agitation.
 - Commenter le plus complètement possible la courbe obtenue.

Analyse :

- Compléter les courbes obtenues en indiquant les potentiels d'équilibre, les éventuelles surtension et les plateaux.
- Comparer les courbes de 2 à 6. Pouvez-vous déduire de ces courbes la proportion initiale en Fer II et en Fer III.
- Courbe 7 : Quel est l'effet de l'agitation ?