

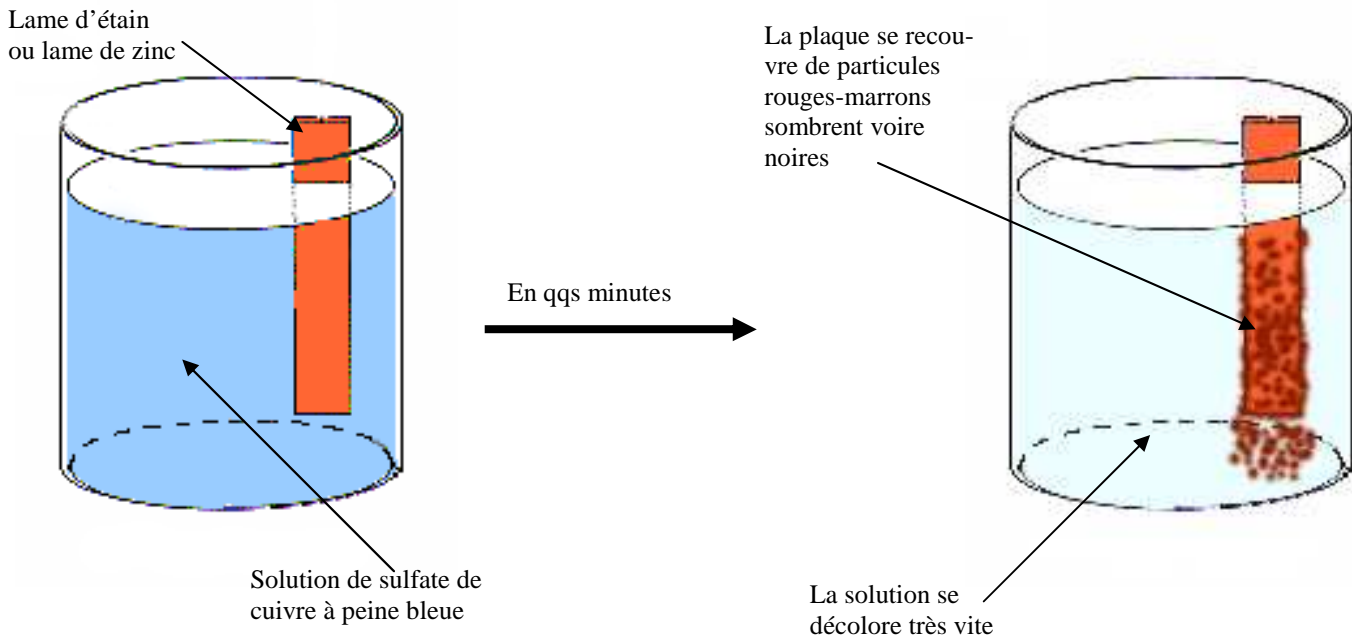
SEANCE ELECTROLYSES

Introduction :

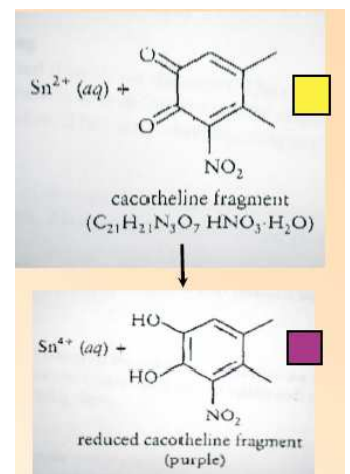
Le sujet traité est vaste et comporte des extensions possibles vers les thèmes « piles et accumulateurs », « électrodes à des fins analytiques » et aussi et surtout « courbes intensité-potentiel ». Dans cette séance, on s'attachera à poser les bases des événements chimiques se produisant pendant les électrolyses en grossissant les traits des paramètres essentiels dont elles dépendent ainsi que les principales caractéristiques. A vous, ultérieurement, d'y associer une touche plus personnelle au niveau scientifique dans lequel vous vous sentez à l'aise.

Expérience 1 : Mise en évidence des réactions aux électrodes, principe de l'électrolyse

Le but est de montrer que l'électrolyse est une combinaison de deux réactions chimiques dont la somme revient à effectuer une réaction dans le sens inverse de son évolution spontanée, telle que le prévoit la thermodynamique.

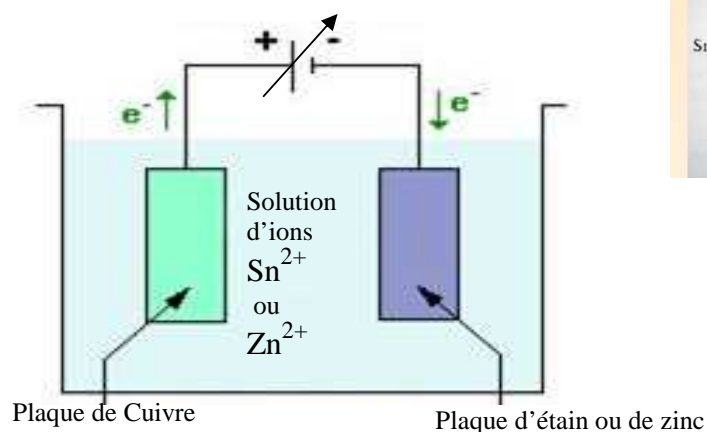


On déduit de cette expérience simple que : $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Sn}^{2+}$ est thermodynamiquement faisable. Le test de reconnaissance des ions étain II est effectué en archéologie avec un réactif que peu de laboratoire possède . Ici un test à la soude est largement suffisant. Il en est de même pour le zinc.



On va essayer de réaliser la réaction contraire c'est-à-dire la production d'ions Cu^{2+} à partir d'une solution de sulfate d'étain ou de sulfate de zinc.

Ajouter un ampèremètre dans le circuit ci-contre!!

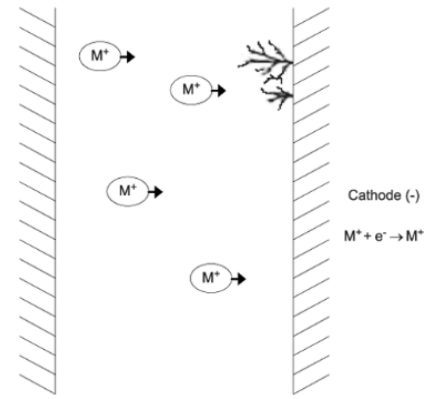


Une coloration bleue de la solution apparait assez vite. Les ions étain sont réduits et un dépôt métallique en forme de dendrites apparait.

(voir figure ci-contre)

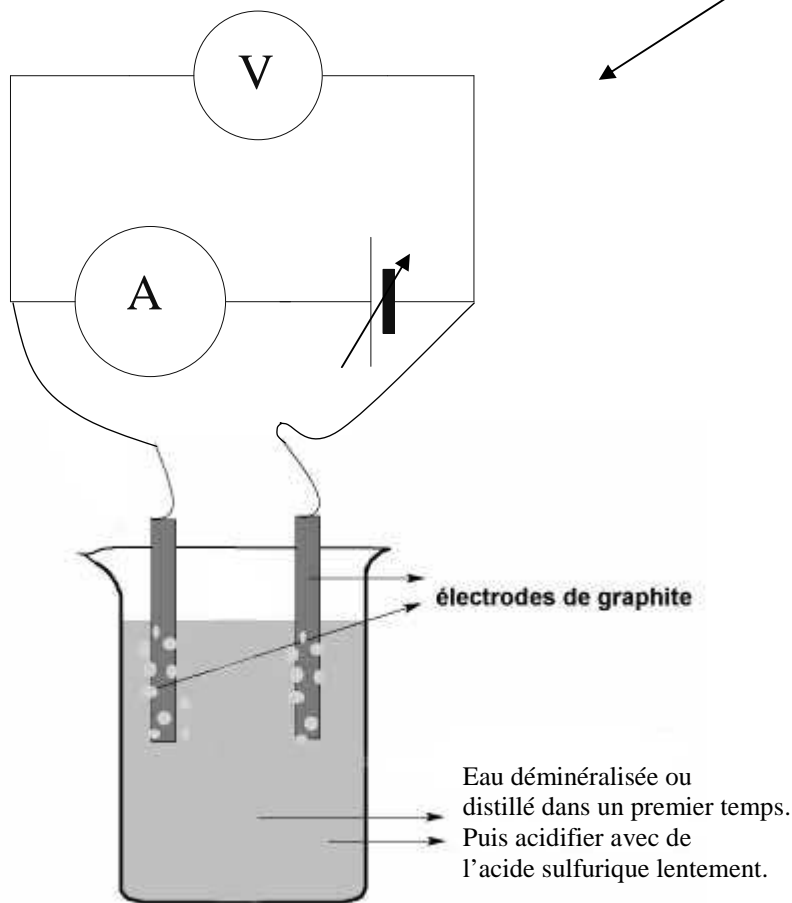
On a bien réalisé la réaction dans le sens inverse à ce que prévoit la thermodynamique, grâce à un apport d'énergie (électrique).

Rem: une fois la coloration bleue apparue, celle-ci disparaît avec le temps par évolution spontanée $\text{Cu}^{2+} + \text{Sn} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Sn}^{2+}$.



Expérience 2 : Influence de différents facteurs, principes de base de l'électrolyse.

Cette partie nous permettra d'étudier l'électrolyse de l'eau puisque c'est le solvant dans lequel tous les minéraux seront.



Ce montage, bien que très souvent vu en présentation, n'est malheureusement jamais exploité au maximum.

On peut montrer:

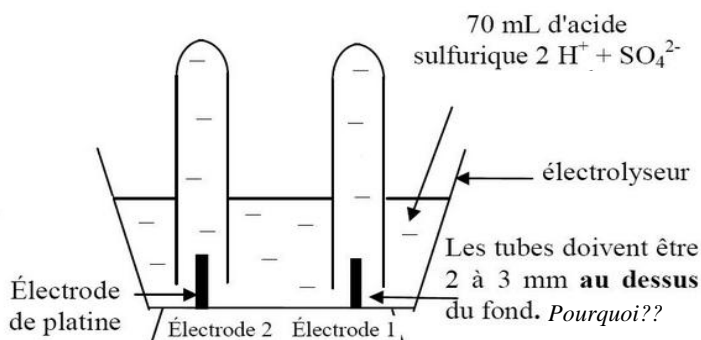
En faisant varier la tension:

L'électrolyse de l'eau déminéralisée ou distillée se produit quand même (faiblement) sans ajout d'acide ou de base: blocage cinétique.

A tension constante:

1. I augmente si la conductance de la solution augmente (en ajoutant de l'acide sulfurique mais aussi en rapprochant les électrodes l'une de l'autre).
2. I augmente avec la température.
3. I diminue si on diminue la surface immergée de l'une ou de l'autre électrode
4. Au démarrage, bien que la tension soit constante, l'intensité du courant tend petit à petit à diminuer vers une « intensité d'équilibre ».

Il nous reste à analyser les gaz formés pour confirmer la réduction au pôle - et l'oxydation au pôle +. Enflammer le dihydrogène et raviver la flamme sur un morceau de papier incandescent avec le dioxygène.



Avec variation de la tension:

Si la solution est suffisamment conductrice, I n'est pas nul en dessous de 1,3V au démarrage.

A intensité constante:

La tension à appliquée dépend du choix des électrodes (comparer deux cathodes de même surface immergée, voir ensuite le classement des surtensions)

Extension Expérience 2 : Mesure du Faraday//Volume Molaire d'un Gaz

L'expérience précédente permet, en utilisant deux mesures, d'en trouver une troisième parmi:

- L'intensité du courant d'électrolyse ainsi que le temps de fonctionnement
- Le Faraday
- Le Volume Molaire d'un gaz à 20°C environ

A vous de choisir votre grandeur à déterminer. Retourner une éprouvette graduée remplie d'eau à la cathode et recueillir le gaz en chronométrant le temps écoulé.

Rem: Il est préférable, pour avoir une mesure plus précise, de faire une acquisition informatisée de l'intensité du courant en fonction du temps. Cela permet de minimiser l'erreur relative importante sur l'intensité du courant due aux fluctuations de quantité de surface électroactive pendant le dégagement de dihydrogène.

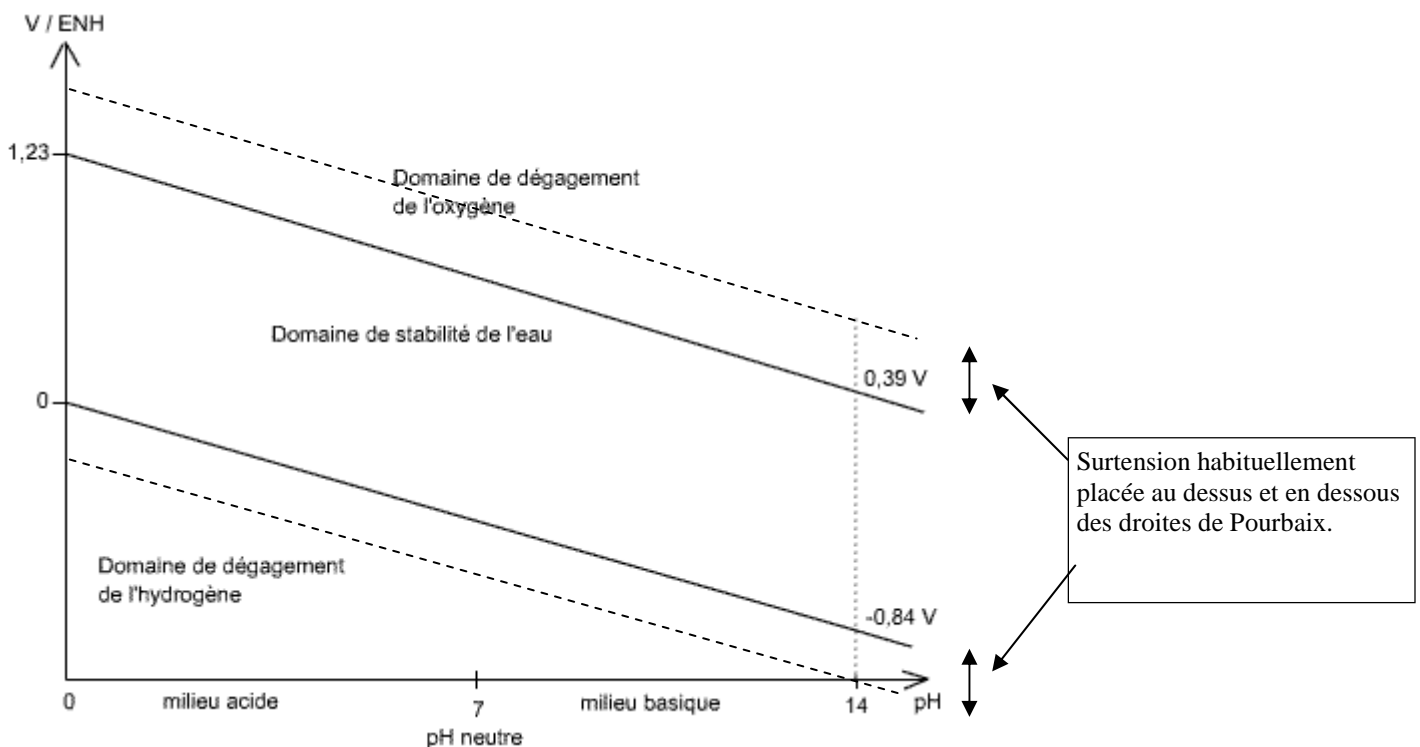
Expérience 3 : Couples électrochimiques: vaincre la barrière de solvant.

Dans ce phénomène assez complexe, on va illustrer deux choses:

1. La barrière de solvant correspond à un couple cinétiquement lent.
2. La barrière de solvant dépend du pH de la solution

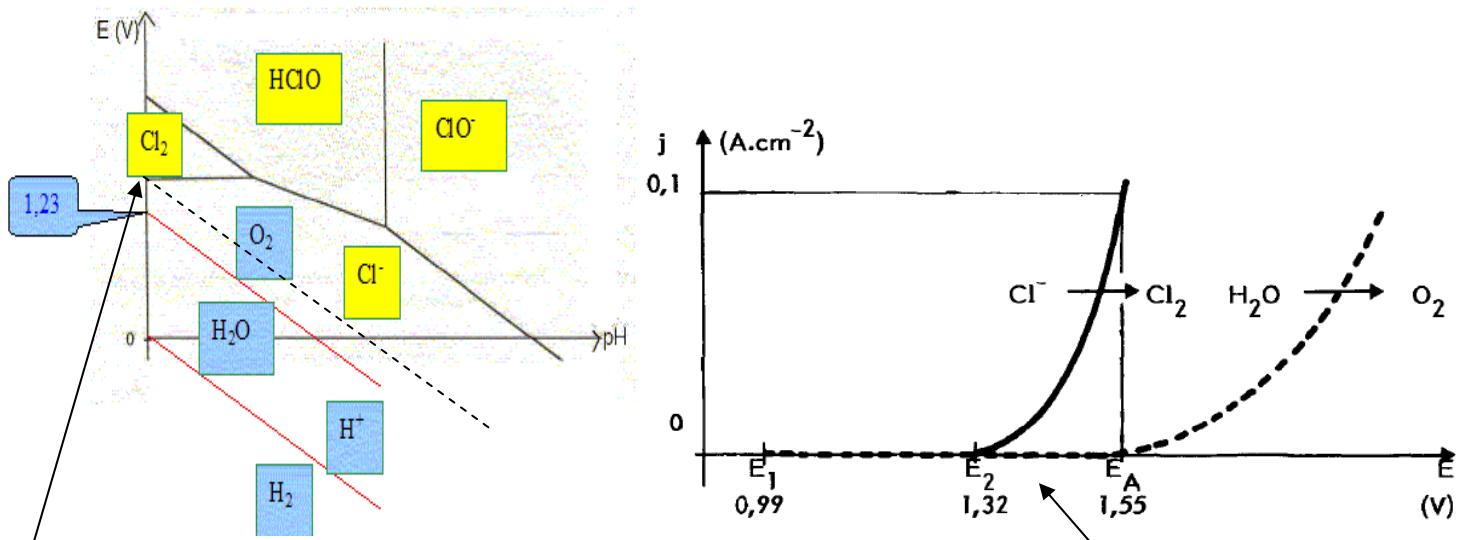
Faire un électrolyse de l'eau à 3 pH différents, avec une électrode de référence. Remarquer que le potentiel des électrodes, pour des intensités voisines, se décale avec le pH.

On peut ensuite l'expliquer si on le désire par le diagramme $E=f(\text{pH})$ de l'eau puis y ajouter les 0,5V arbitraires de surtensions que l'on voit dans tous les livres consacrés au thème.



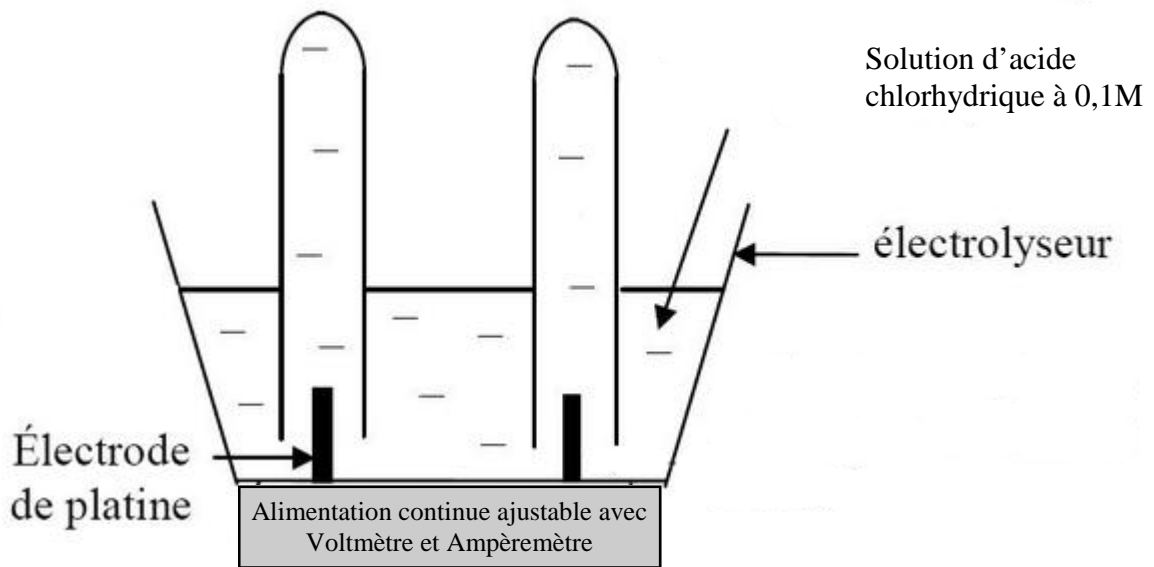
Cette remarque simple permet d'expliquer ensuite que l'on peut, en fonction de la réaction électrochimique voulue, se placer dans une zone de pH où les barrières de solvants ne nous gêneront pas.

Ce n'est évidemment pas toujours aussi simple.
Si on prend le diagramme du Chlore, on remarque ceci:



Il est thermodynamiquement impossible d'oxyder les ions Chlorure dans l'eau car au delà de 1,23V (plus éventuelle surtension), l'eau s'oxyde en dioxygène. Mais la surtension est supérieure pour l'eau et le couple du chlore est plus rapide.

On va donc essayer:



Récupérer le tube de l'anode, tester le gaz avec papier imbibé d'encre pour prouver la présence de dichlore. On peut également retourner le tube sur un cristalliseur de soude et montrer la dismutation du di chlore.

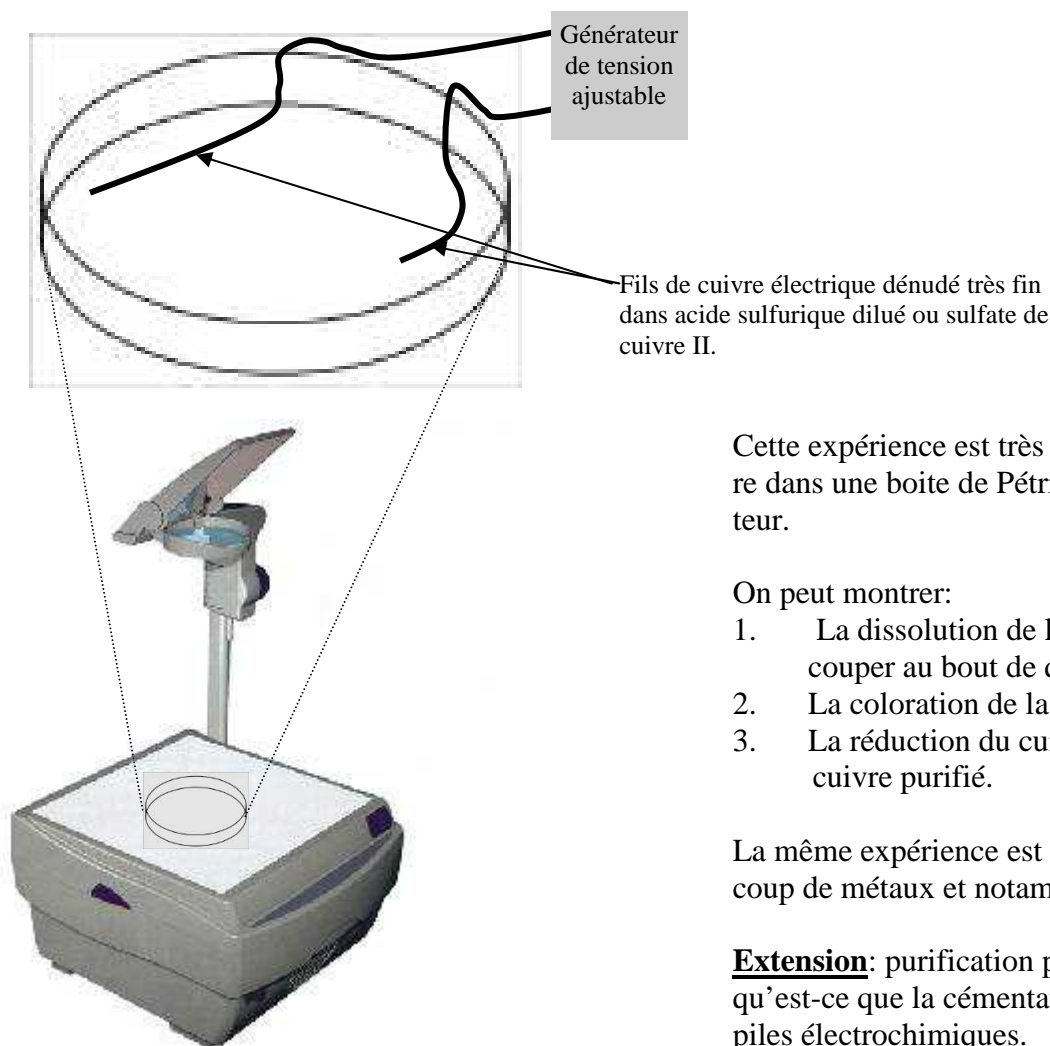
Rem: Cette expérience permet de montrer la possibilité de vaincre la barrière de solvant à l'oxydation mais ne donne pas forcément de réponse sur la façon dont on y est arrivé. En effet, il subsiste toujours deux possibilités:

Cl^-/Cl_2 est un couple plus rapide que H_2O/O_2 ou alors la surtension de H_2O/O_2 est plus forte...
Mais cela, vous le gardez pour l'entretien.

Pour illustrer la notion de couple rapide/couple lent, on peut remarquer deux expériences simple qui l'illustre parfaitement: les électrodes utilisées sont souvent en graphite (carbone) ou en platine. Or, d'après les tables de potentiels standards (lien ci-dessous), le carbone devrait être oxydé en dioxyde de carbone et le platine en ions platine IV... cela ne se produit quasiment pas dans le temps de l'expérience, c'est l'illustration du couple rapide/couple lent par excellence (pas de surtension dans ce cas puisque l'électrode est l'espèce réduite!!)

http://www.scienceamusante.net/wiki/index.php?title=Potentiels_standards

Expérience 4 : Exemple de réaction à l'intérieur de la barrière: la purification du cuivre



Cette expérience est très visuelle et peut se faire dans une boîte de Pétri sur un rétroprojecteur.

On peut montrer:

1. La dissolution de l'anode (fil qui va se couper au bout de quelques minutes)
2. La coloration de la solution en bleu
3. La réduction du cuivre à la cathode, cuivre purifié.

La même expérience est possible avec beaucoup de métaux et notamment le zinc.

Extension: purification par cémentation, qu'est-ce que la cémentation? Application aux piles électrochimiques.

Expérience 5 : Exemple de réaction à l'extérieur de la barrière: surtension cathodique en purification

On va réaliser un petit classement rapide des différentes surtensions de la réduction de l'ion hydronium à la cathode sur les principaux métaux du laboratoire.

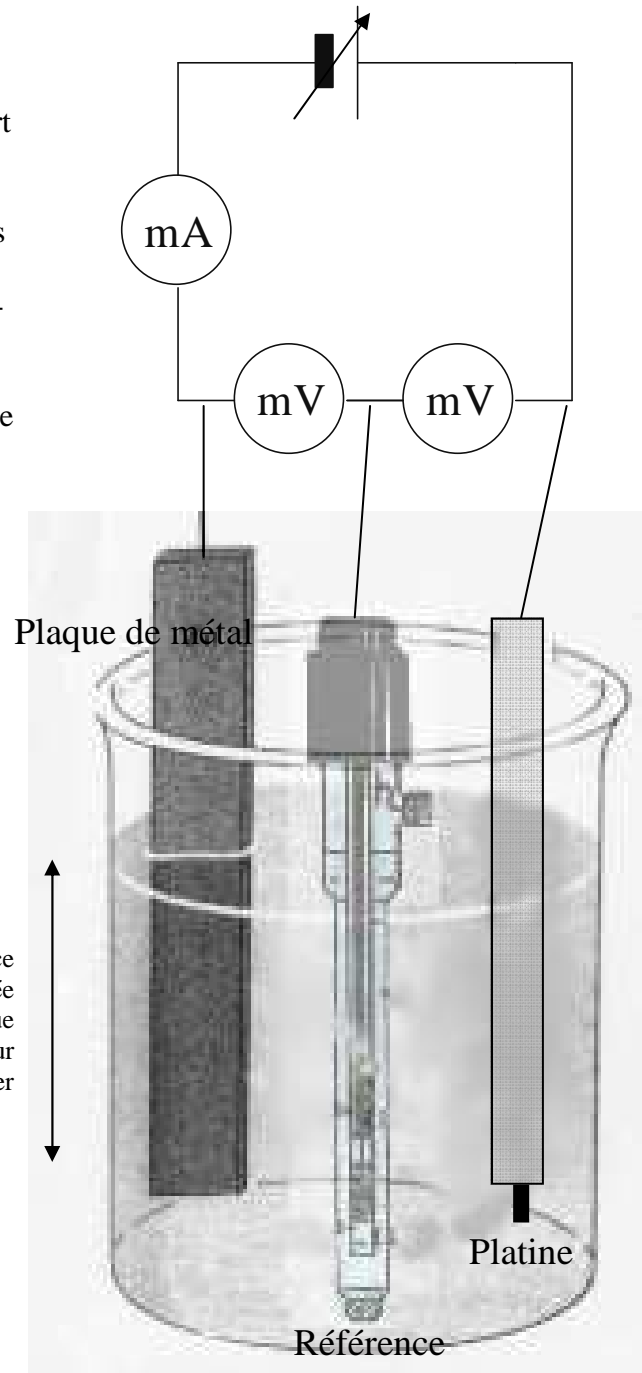
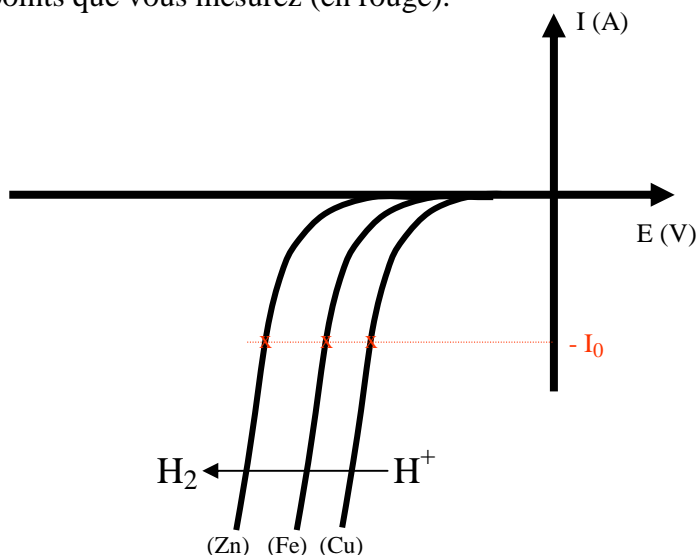
On va se fixer une intensité I_0 d'électrolyse fixe (quelques milliampères) et mesurer le potentiel que l'on doit donner à cette cathode pour obtenir effectivement I_0 .

La mesure du potentiel de l'anode n'est que facultative mais celle-ci doit être la plus constante possible au court des changements de cathode.

Présenter un classement électrochimique des différentes surtensions et commenter l'intérêt ou le désintérêt pour le rendement d'une éventuelle électrolyse pour une production à grande échelle.

On peut également faire la même opération pour l'anode mais cela est beaucoup plus difficile à maîtriser (les anodes sont souvent des poudres d'oxydes de métal qu'il faut fondre)

Ci-dessous, les courbes $i = f(E)$ indicatives afin de visualiser les points que vous mesurez (en rouge).



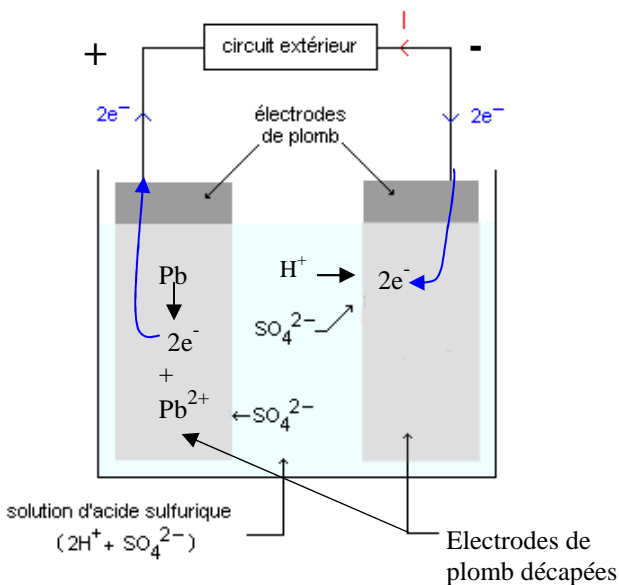
Expérience 6 : Suivi cinétique de la passivation du plomb

C'est simple comme bonjour, mais cela nécessite une certaine dextérité dans les branchements ainsi qu'une bonne maîtrise des logiciels d'acquisition.

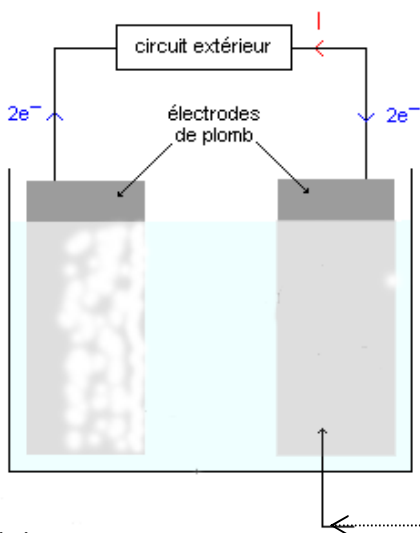
Mais il est tout à fait possible de faire constater le phénomène sans pour autant tracer la courbe...

Détail du phénomène:

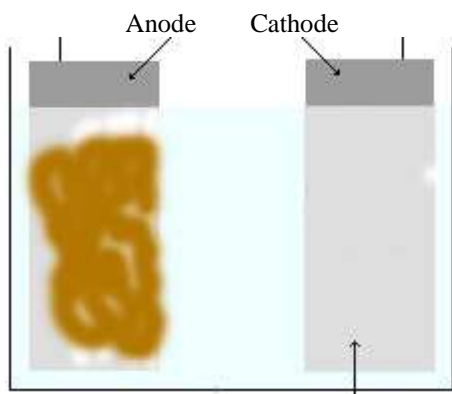
Début d'électrolyse:



Au bout de quelques secondes:



Pour finir:



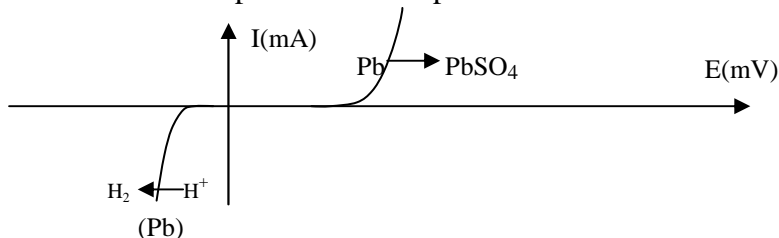
Pole + (anode) :

Le plomb s'oxyde, la lame se dissout dans la solution, les ions Pb²⁺ « sortent » de la plaque et rencontre les ions sulfate: un précipité de sulfate de Plomb apparait Immédiatement sur la plaque.

Pole - (cathode):

Les ions H⁺ ou les ions sulfate peuvent se réduire. Thermodynamiquement, ce sont les ions hydronium dont la réaction est favorisée et cinétiquement aussi. Un dégagement de H₂ est observé.

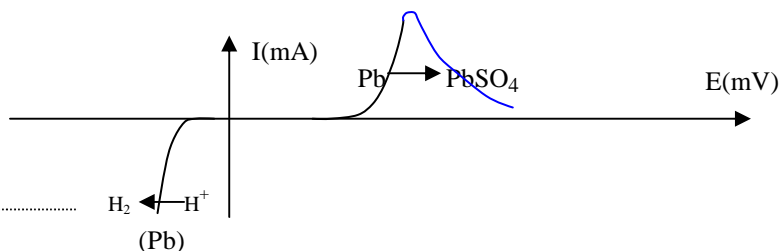
Courbe intensité potentiel correspondante:



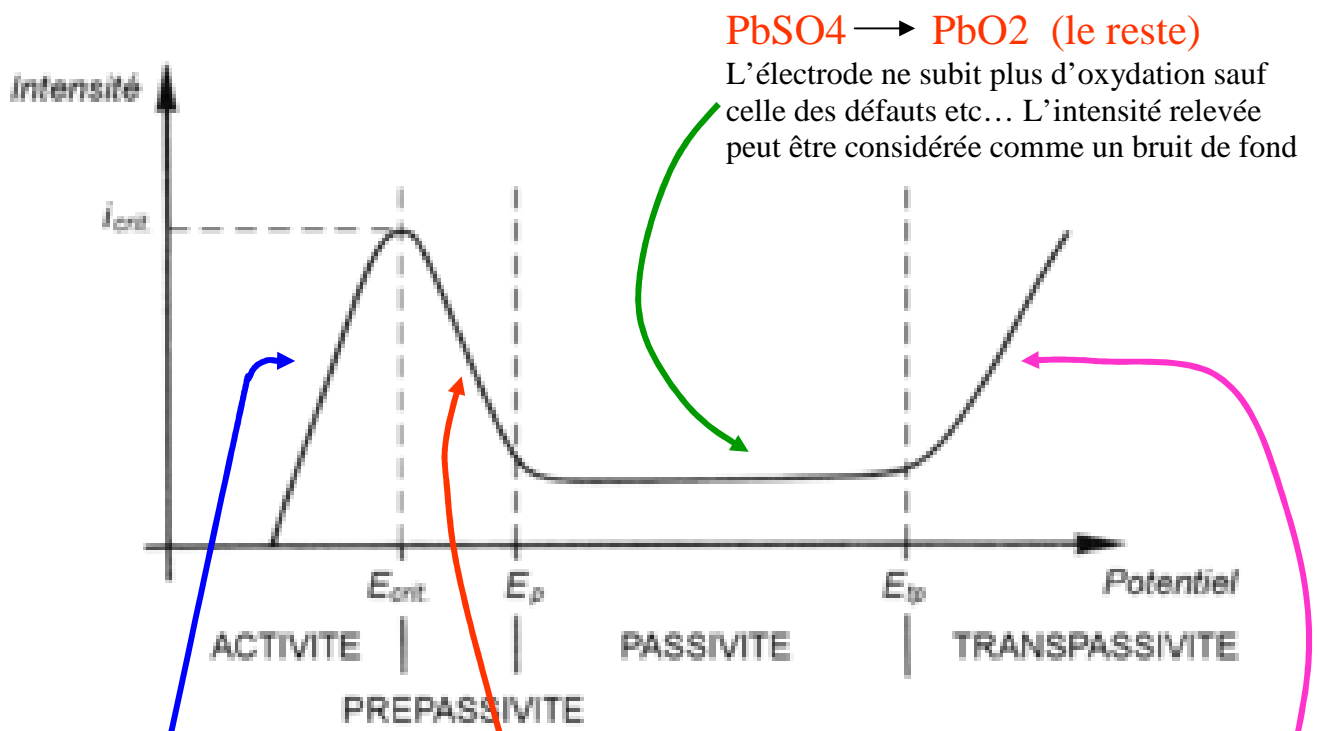
Le précipité de sulfate de Plomb apparait clairement provoquant deux phénomènes:

1. La diminution de la surface électro active correspondant à l'oxydation du Plomb en ion Plomb II
2. La possibilité pour ce sulfate de plomb de subir une oxydation lui-même sur l'électrode de plomb.

Courbe intensité potentiel correspondante:



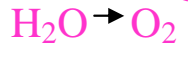
En quelques minutes, le sulfate de plomb s'est oxydé en dioxyde de plomb PbO₂ de couleur brun-rouge. L'électrode est complètement passivée, chute complète de l'intensité du courant pour un potentiel donné (cela est hypothétique car en réalité, avec les aspérités, les défauts, les décrochages de précipités etc..., l'intensité n'est jamais nulle). On peut ensuite augmenter le potentiel et observer le dégagement de dioxygène sur l'électrode passivée et tracer le reste de la courbe.



L'électrode ne subit plus d'oxydation sauf celle des défauts etc... L'intensité relevée peut être considérée comme un bruit de fond

$Pb \rightarrow Pb^{2+}$
 Rem : La formation du sulfate de plomb étant instantanée, il est difficile de ne pas en parler ici...

$Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4 \rightarrow PbO_2$
 Rem: on n'observe pas cette zone dans l'acide chlorhydrique ou acétique, preuve de l'énorme influence des ions sulfate sur le phénomène de pré-passivation.



Liste de matériel de la séance ELECTROLYSES

Sulfate de cuivre hydraté solide
Solution de sulfate d'étain II à 0,1M environ
Solution de sulfate de zinc II à 0,1M environ
Solution de sulfate de cuivre II à 0,1M environ
Solution d'acide sulfurique à 0,5M environ
Solution d'acide chlorhydrique à 0,1M environ
Solution de soude à 0,1M environ et une très concentrée disponible (ne pas en faire une exprès!!)
Compte goutte d'indigo avec papier filtre

Lames de métaux rectangulaire du labo (Fer, Alu, Cuivre, Zinc, Plomb etc...) + solution de décapage
Fil d'étain ou plaque d'étain
Fin fil de cuivre (fil électrique dénudé)
Electrode de graphite + pinces crocodiles + fils électriques
Compte goutte plastique (pipette)
Bacs électrolyseurs
Tube à essais
Buchettes bois et allumettes ou briquets
Eprouvettes de 10 ou 15 mL
Boite de pétri
Electrodes de platine + connexions
Electrode de référence au calomel + fiches pour « éclater » le coaxial

Un ampèremètre très bonne qualité
Deux voltmètres par groupe de travail
Générateur de tension ajustable continue 0-12V environ
Générateur d'électrolyse 6/12V avec Intensité max de 5 ou 10A

Salle informatique avec acquisition informatisée
(prévoir un poste GENERIS + ESAO 3 ou 4 + boîtier voltmètre et ampèremètre)