

TRAVAUX PRATIQUES : ÉLECTROLYSE ET COURBES I-E

Ce fascicule présente des manipulations pouvant être associées aux leçons suivantes :

- LC 4 : Chimie durable (Lycée)
- LC 5 : Synthèse inorganique (Lycée)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 26 : Corrosion humide des métaux (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

PROTOCOLES

1. RAFFINAGE DU CUIVRE

A. Étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble2

2. COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL

A. Tracés des courbes intensité-potentiel des couples de l'eau à l'aide d'un montage potentiométrique.....4

B. Tracés des courbes intensité-potentiel pour un système rapide ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).....7

3. PILE À HYDROGÈNE

A. Utilisation d'une pile à combustible9

1.A- Étude quantitative d'une électrolyse à anode soluble : raffinage du cuivre

Références :

- D. Porteu-De-Buchère, *L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours montages et exercices corrigés. English. Paris : Dunod, 2008. ISBN : 978-2-10-051637-7.*

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 26 : Corrosion humide des métaux (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectifs : Effectuer une électrolyse, comprendre la procédure du raffinage d'un métal.

Durée : 30 min

Réactifs :

- Sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (nocif pour l'environnement, éviter le rejet à l'évier).

Matériel :

- 1 plaque de cuivre, 1 électrode de graphite
- 3 câbles banane-banane
- 2 pinces crocos
- 1 générateur de courant continu réglable
- 1 milliampèremètre
- 1 chronomètre
- 1 bécher

Données

- $M(\text{Cu})=63,5 \text{ g/mol}$
- $F=96500 \text{ C/mol}$

Mode opératoire :

Peser avec précision la plaque de cuivre.

Relier la plaque de cuivre au pôle + du générateur, l'électrode de graphite au pôle – et plonger les électrodes dans la sulfate de cuivre à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: Placer un milliampèremètre dans le circuit.

Régler l'alimentation de telle sorte à obtenir une valeur stable du courant de l'ordre de 200 mA (noter sa valeur) et enclencher le chronomètre.

Après environ 15 minutes, arrêter l'électrolyse en notant précisément le temps Δt écoulé. Observer le dépôt rouge de cuivre déposé sur l'électrode de graphite.

Essuyer soigneusement la plaque de cuivre. La peser avec précision. Soit Δm_{Cu} la variation de masse obtenue entre le début et la fin de l'électrolyse.

Remarque :

Le cuivre déposé sur l'électrode de graphite pourra être éliminé par immersion (sous la hotte) dans de l'acide nitrique concentré.

Pour cette électrolyse, dite « à anode soluble » du fait du passage du cuivre placé à l'anode en solution, la cathode est plus généralement en cuivre. Ce procédé est employé pour la purification du cuivre, l'électrode du cuivre à purifier étant placée à l'anode et le cuivre pur se redéposant à la cathode.

L'emploi du graphite permet néanmoins de mieux observer le dépôt de cuivre.

Interprétation :

Calculer le nombre de moles de cuivre qui a disparu.

Calculer le nombre de moles d'électrons échangés au cours de cette électrolyse en utilisant l'expression $n_e \cdot F = I \Delta t$.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- a) Quelles sont respectivement la réaction à la cathode et celle à l'anode ?
- b) Quel est le rapport entre le nombre d'électrons échangés et le nombre de moles de cuivre qui a disparu ? Comment peut-on l'expliquer ?
- c) Quelle est la tension minimale à appliquer pour réaliser cette électrolyse à anode soluble lorsque anode et cathode sont en cuivre ?
- d) Dans le procédé de raffinage électrolytique, l'électrode de cuivre impur est placée à l'anode et le cuivre pur se redépote à la cathode. Que deviennent les impuretés moins réductrices que le cuivre ? plus réductrices que le cuivre ?

2. Courbes intensité-potentiel

Principe

Le tracé d'une courbe intensité-potentiel consiste à suivre, pour une électrode donnée, l'évolution de l'intensité du courant en fonction du potentiel qu'on lui applique ($i=f(E)$).

Tant que le générateur ne délivre pas de tension, aucun courant ne traverse les électrodes : elles se trouvent donc à un potentiel, dit « potentiel d'équilibre », tel que la formule de Nernst soit vérifiée. Lorsque l'on augmente progressivement la tension aux bornes du générateur, un courant i parcourt le circuit.

Le courant i est directement proportionnel à la vitesse des réactions d'oxydation ou de réduction ce qui justifie qu'on parle aussi de « *cinétique électrochimique* ».

Afin de distinguer les phénomènes mis en jeu à l'anode et à la cathode, on utilise la convention suivante pour le tracé des courbes :

- si l'électrode étudiée est l'anode, les intensités sont comptées positivement ;
- si l'électrode étudiée est la cathode, les intensités sont comptées négativement.

Pour mesurer l'intensité i de l'électrode étudiée en fonction du potentiel E appliqué on utilise un montage à 3 électrodes comprenant :

- une électrode de travail (celle que l'on étudie) ;
- une électrode de référence (ECS en général)
- une contre- électrode permettant le passage du courant (Pt en général).

On impose un potentiel à l'électrode de travail en faisant varier la ddp et on mesure la valeur de son potentiel E par rapport à l'électrode de référence ainsi que l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

Pour avoir une oxydation avec une intensité i le potentiel doit s'écarter de l'équilibre d'une valeur (qui dépend de i) appelée *surtension* η et définie d'une façon générale par :

$$\eta = E - E_{eq,i}$$

Avec cette définition, on constate que l'on prévoit :

- une oxydation si $\eta > 0$ ($E > E_{eq,i}$)
- une réduction si $\eta < 0$ ($E < E_{eq,i}$)

On note souvent η_a la surtension anodique (toujours positive) et η_c la surtension cathodique (toujours négative).

2.A- Tracés des courbes intensité-potentiel des couples de l'eau à l'aide d'un montage potentiométrique

Références :

- D.Cachau-Herreillat, *Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie. French.* OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-6333-4.
- D. Porteu-De-Buchère, *L'épreuve orale du CAPES de chimie : se préparer efficacement aux montages et à l'épreuve sur dossier : cours montages et exercices corrigés. English.* Paris : Dunod, 2008. ISBN : 978-2-10-051637-7.

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectif : Mettre en évidence la nature des réactions aux électrodes, leur cinétique, les éventuelles surtensions.

Durée : 20 min préparation + 10 min manipulation

Réactifs :

- Acide sulfurique à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Matériel :

- Cuve à électrolyse ou bécher (~200 mL) ou cristalliseur (~400 mL)
- 2 électrodes de platine
- 1 électrode de référence ECS
- générateur de courant continu
- 2 millivoltmètres
- 1 milliampèremètre

Données :

$$E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}} = 2,01 \text{ V}$$

Mode opératoire :

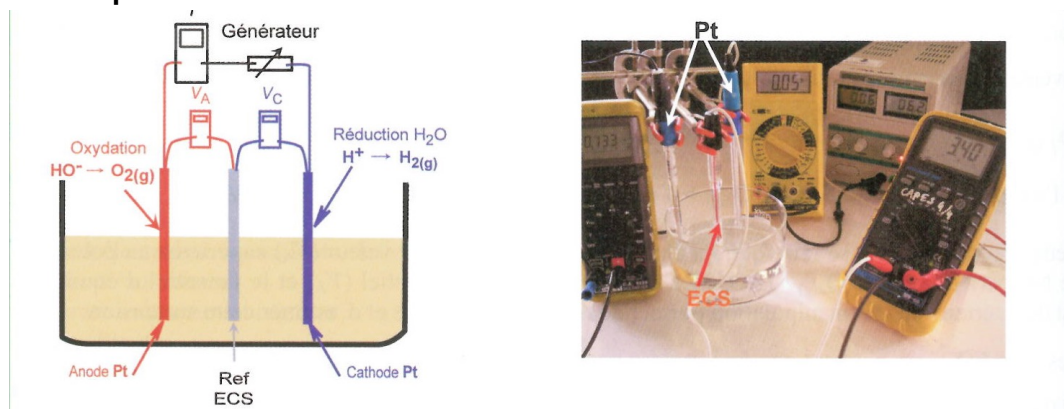


Figure 1. Schéma montage à trois électrodes et exemple de montage où la cuve à électrolyse a été remplacée par un cristalliseur. Le milliampèremètre se trouve à l'arrière-plan.

Introduire une solution à $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique dans la cuve à électrolyse. Intercaler une électrode au calomel à égale distance des deux électrodes de platine (voir Figure 1). Relier les deux électrodes de mesure aux bornes d'un générateur de courant continu en intercalant un milliampèremètre dans le circuit. Placer les millivoltmètres entre l'électrode de référence et chacune des électrodes de mesure.

Augmenter progressivement la tension entre les électrodes de platine.

Relever les valeurs du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (V_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (V_C).

Sur un même graphe, tracer $i=f(V_A)$ et $-i=f(V_C)$.

Remarques :

- Il n'est pas nécessaire d'agiter. Une agitation constante ne change cependant rien aux résultats.
- D'une façon générale, lorsque l'on trace les courbes de polarisation d'une électrode, il faut inventorier toutes les espèces en solution, écrire les réaction rédox susceptible de se

produire et déterminer les espèces électroactives en tenant compte des surtensions éventuelles.

Discussion et questions (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

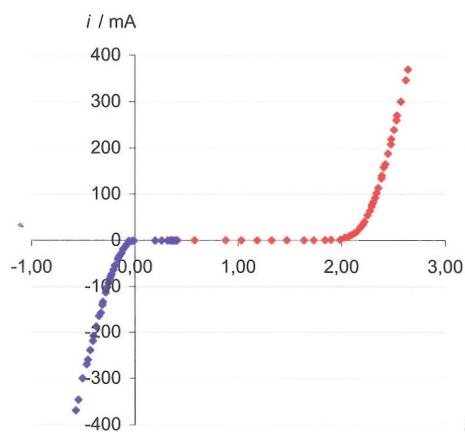


Figure 2. Exemple des courbes $i=f(V_A)$ et $i=f(V_C)$ pour les couples de l'eau.

La figure 2 montre un exemple de courbe expérimentale.

Écrire toutes les espèces réductibles et oxydables présentes et leur potentiel de Nernst.
Calculer la surtension anodique et cathodique.

- Quel appareillage, permettant des mesures plus stables, utilise-t-on en général pour le tracé des courbes intensité-potentiel ?
- Quel est le rôle des ions SO_4^{2-} dans l'électrolyse ?
- Est-ce qu'ils peuvent être oxydés au cours de l'électrolyse ?
- Pourquoi effectue-t-on l'électrolyse de l'eau en présence d'acide sulfurique (et non pas chlorhydrique ou nitrique) ?
- Définir la surtension. De quoi dépend-elle ?
- À partir de quel moment le courant i augmente-t-il à l'anode ? Peut-il augmenter indéfiniment ?

2.B- Tracés des courbes intensité-potentiel pour un système rapide ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)

Références :

- *D.Cachau-Herreillat, Des expériences de la famille Réd-Ox : réussir, exploiter et commenter 81 manipulations de chimie. French. OCLC : 801648396. Bruxelles : De Boeck, 2011. ISBN : 978-2-8041-6333-4.*

Leçons dans lesquelles cette manipulation peut être intégrée :

- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 25 : Optimisation d'un procédé chimique (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectif : Mettre en évidence la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction des ion fer(II) et fer(III) au contact d'une électrode de platine.

Durée : 20 min préparation + 10 min manipulation

Réactifs :

- Sel de Mohr, solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (« alun ferrique ammoniacal »), solution à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Matériel :

- Cuve à électrolyse ou bécher (~200 mL) ou cristalliseur (~400 mL)
- 2 électrodes de platine
- 1 électrode de référence ECS
- générateur de courant continu
- 2 millivoltmètres
- 1 milliampèremètre

Données :

$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68 \text{ V}$ (en milieu sulfurique)

Mode opératoire :

Verser 20 mL de chaque solution dans le cristalliseur. On obtient ainsi une solution équimolaire en ions fer (II) et fer (III). Intercaler une électrode au calomel à égale distance des deux électrodes de platine. Relier les deux électrodes de mesure aux bornes d'un générateur de courant continu en intercalant un milliampèremètre dans le circuit. Placer les millivoltmètres entre l'électrode de référence et chacune des électrodes de mesure.

Augmenter progressivement la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Relever les valeurs du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (V_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (V_C).

Sur un même graphe, tracer $i=f(V_A)$ et $-i=f(V_C)$. Vérifier par ce tracé que la courbe correspond à un système rapide.

Remarques :

Il est conseillé de préparer les solutions de sel de Mohr et alun ferrique ammoniacal en dissolvant les sels de fer dans 20 mL environ de solution à $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide sulfurique.

Discussion :

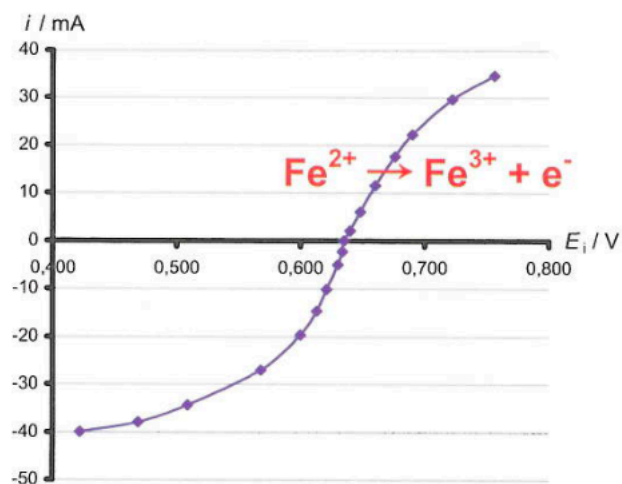


Figure 3. Courbe de polarisation pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sur électrode de platine.

Écrire toutes les espèces réductibles et oxydables présentes et leur potentiel de Nernst.
Calculer la surtension anodique et cathodique.

Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- Pourquoi les solutions sont préparées en milieu acide ?
- Comparer la surtension obtenue pour la couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ avec celles obtenues pour l'eau : comment peut-on donc définir un système rapide et un système lent ?
- Pourquoi utilise-t-on des sels de fer pour le titrage potentiométrique ?

3.A-Utilisation d'une pile à combustible

Références :

- L. J. Hendricks, *JCE*, 1982, 59, p. 586
- J.-F. Le Maréchal, B. Nowak-Leclercq. *La chimie expérimentale : chimie générale : CAPES et agrégation de sciences physiques*. French. Paris : Dunod, 2004. ISBN : 978-2-10-048461-4

Leçons dans lesquels cette manipulation peut être intégrée :

- LC 4 : Chimie durable (Lycée)
- LC 19 : Oxydoréduction (CPGE)
- LC 27 : Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)
- LC 29 : Cinétique électrochimique (CPGE)

Objectif :

Comprendre le fonctionnement d'une pile à combustible.

Utiliser la pile à combustible dans un montage utilisant des énergie renouvelables (ici l'énergie solaire photovoltaïque).

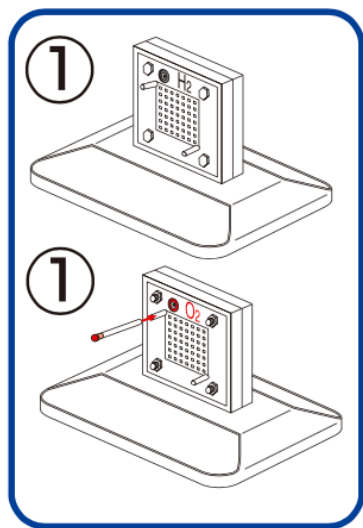
Durée : 30 min

Réactifs : 50 mL d'eau distillée

Matériel : Pile à combustible pour l'éducation

Mode opératoire :

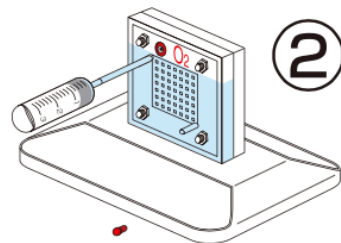
L'assemblage est référé au modèle Horizon Solar Hydrogen Education Kit (FCJJ-16).



Préparation de l'électrolyseur et production d'hydrogène grâce à l'énergie solaire

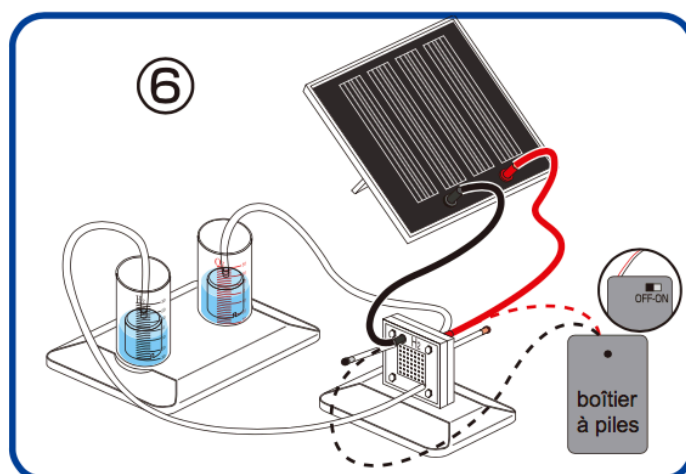
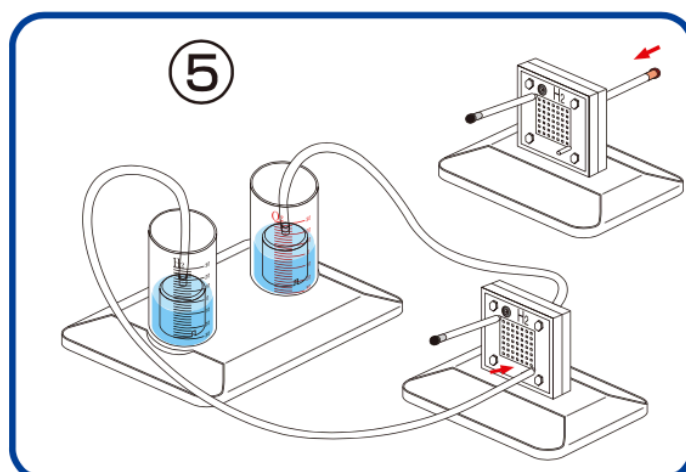
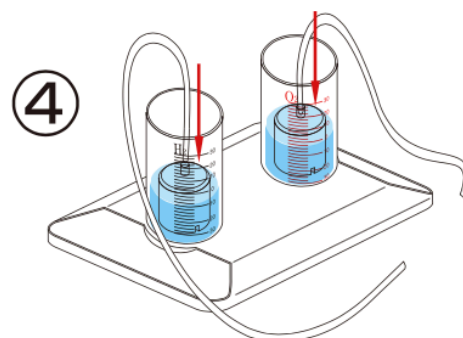
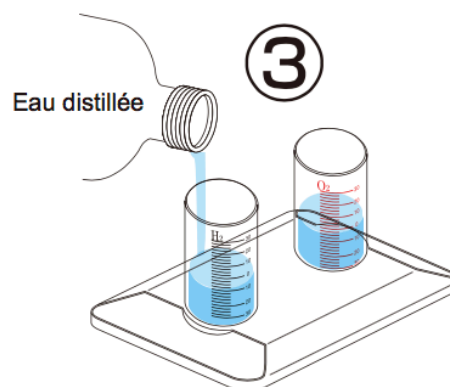
1. Insérer la pile à combustible « réversible », les prises électriques vers le haut, dans le réceptacle du socle qui lui est réservé. A l'aide de la paire de ciseaux, couper deux longueurs de 4 cm dans le tube de caoutchouc transparent livré avec le set. Insérer un petit bouchon de plastic noir à l'extrémité de l'un des tubes et le petit bouchon rouge à l'une des extrémités de l'autre petit tube. Brancher le petit tube muni du bouchon rouge sur l'embout supérieur de la pile à combustible « réversible » du côté oxygène, O₂, donc du côté de la prise électrique rouge. Brancher le tube muni du petit bouchon noir sur l'embout supérieur de la pile à combustible « réversible » du côté hydrogène, H₂, donc côté de la prise noire.

2. Remplir la seringue d'eau distillée. Retirer le petit bouchon rouge du tube côté oxygène, O₂, et injecter l'eau distillée à l'aide de la seringue, jusqu'à ce que l'eau perle à la sortie de l'embout inférieur. Remplacer le petit bouchon rouge et attendre environ 3 minutes afin que la membrane de la pile à combustible soit bien humectée.

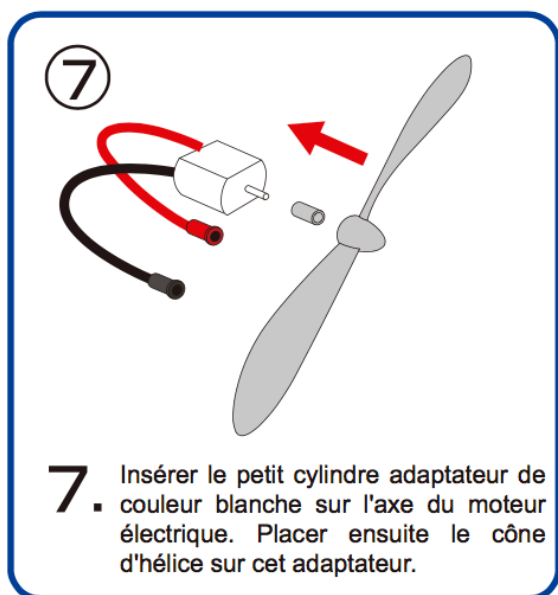


3. Placer les cylindres réservoirs dans le réceptacle circulaire de leur socle, puis les fixer en les tournant délicatement dans le sens des aiguilles d'une montre. Les remplir d'eau distillée jusqu'à la graduation « 0 ».
4. Placer les cloches de verre dans les cylindres réservoirs en les pressant délicatement vers le bas pour les insérer dans le joint circulaire à la base des cylindres. Vérifier que les petits interstices à la base des cloches internes soient libres. Couper le reste du tuyau caoutchouc transparent en deux longueurs égales, soit environ 20 cm. Brancher une extrémité des grands tuyaux sur l'embout au sommet des cloches de verre. S'assurer qu'il ne reste pas d'air à l'intérieur des cloches de verre.
5. Brancher l'autre extrémité du tuyau partant du sommet de la cloche réservoir d'hydrogène (graduations noires du réservoir) sur l'embout inférieur de la pile à combustible « réversible » du côté hydrogène, H_2 , prise noire. Brancher le tuyau partant du sommet de la cloche du réservoir d'oxygène (graduations rouges du réservoir) sur l'embout inférieur de la pile à combustible, côté oxygène, O_2 , prise rouge.
6. Lorsque des bulles d'hydrogène s'échappent de la base du cylindre réservoir pour remonter vers la surface de l'eau, le réservoir de H_2 est plein. Débrancher alors les câblers électriques de la pile à combustible « réversible ».

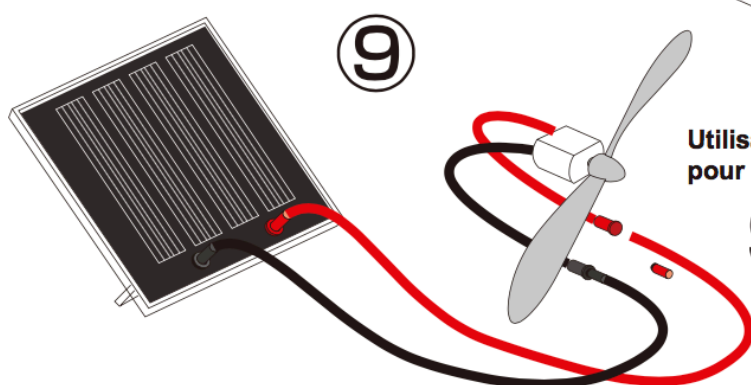
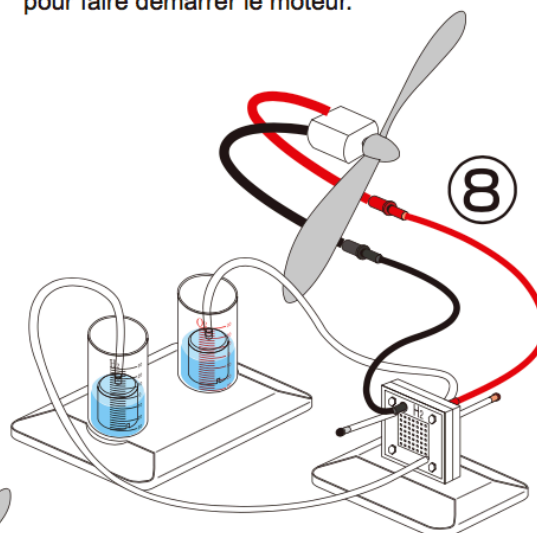
Note : si le soleil fait défaut, vous pouvez utiliser le boîtier de batteries pour alimenter la pile à combustible « réversible » et procéder à l'électrolyse.



Utilisation de la pile à combustible « réversible » pour alimenter le moteur électrique ventilateur



8. Brancher les câbles électriques du moteur dans les prises de la pile à combustible comme indiqué sur l'illustration. Le moteur se met en marche et commence à consommer l'hydrogène contenu dans le réservoir. Il peut s'avérer nécessaire de donner une impulsion à l'aide d'un doigt sur l'hélice pour faire démarrer le moteur.



Utilisation du panneau solaire photovoltaïque pour alimenter le moteur électrique ventilateur

9. Brancher le moteur électrique ventilateur au panneau solaire photovoltaïque à l'aide des câbles électriques selon l'illustration. Si le panneau solaire photovoltaïque se trouve en plein soleil, le moteur se mettra en marche. Il peut s'avérer nécessaire de donner une impulsion à l'aide d'un doigt sur l'hélice pour démarrer le moteur.

Remarque :

Faire preuve de bon sens lors de l'assemblage des éléments contenus dans ce set. Les erreurs de montage peuvent entraîner des pannes ou la destruction de certains composants.

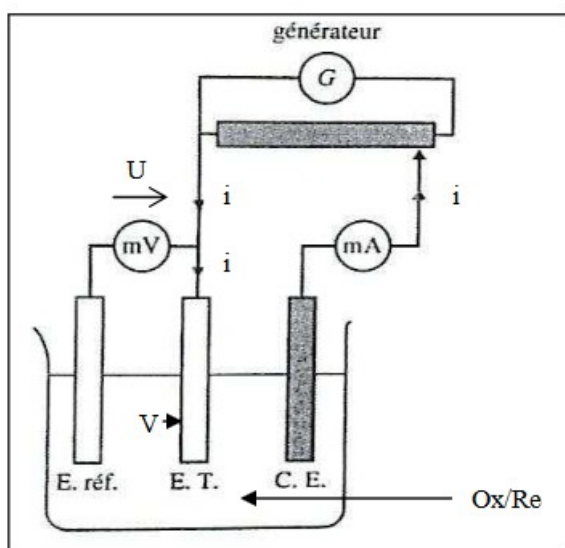
Questions auxquelles il faut savoir répondre : (peuvent être posées à l'oral ou à l'écrit)

- Qu'est-ce que c'est une pile à combustible ?
- Écrire la réaction à l'anode, la réaction à la cathode et la réaction globale.
- Quel est le rapport entre le volume de H_2 et le volume de O_2 produit ?
- Pourquoi le volume d'oxygène qu'on observe est généralement inférieur à celui prévu ?
- Qu'est-ce que le rendement de Faraday ?

TRACÉ DE COURBE INTENSITÉ-POTENTIEL

Partie 1 Montage

Principe du montage à 3 électrodes :



ET : Electrode de travail : électrode étudiée, de potentiel V .

Anode si $i > 0$; cathode si $i < 0$.

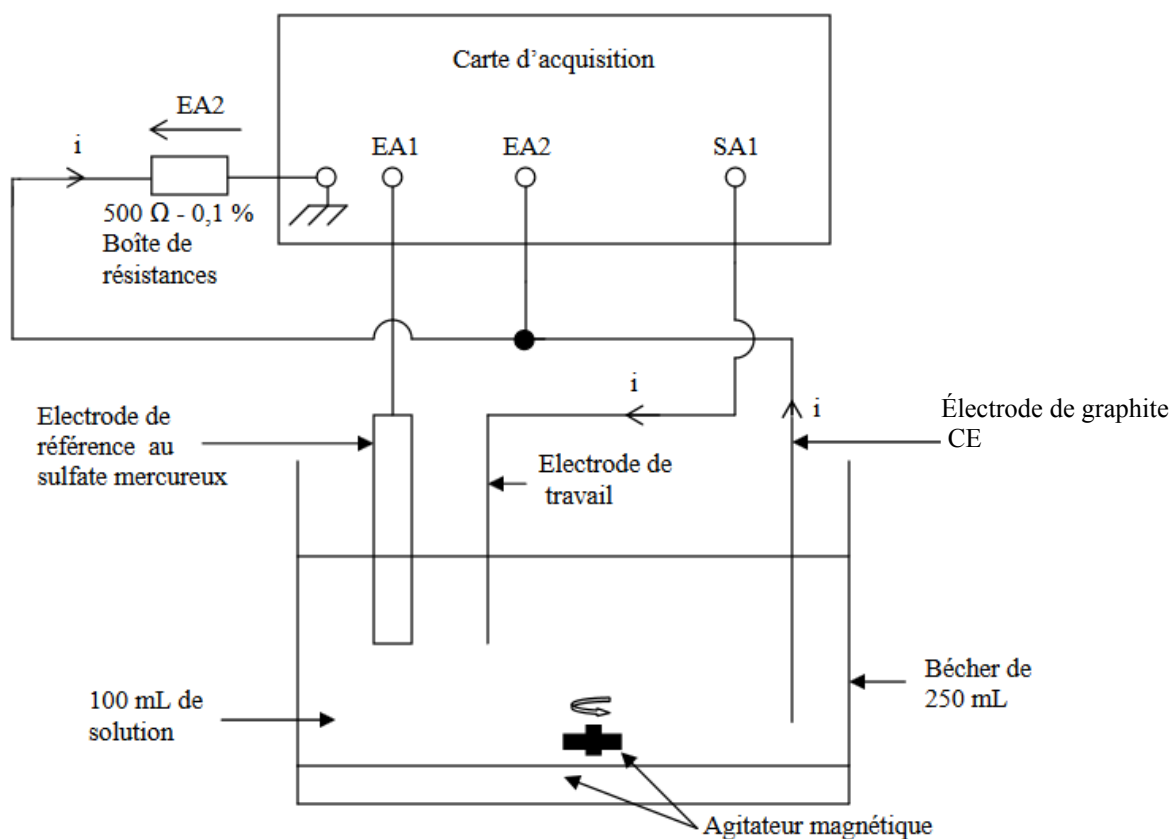
CE : Contre-électrode (ou électrode auxiliaire) : Elle permet l'existence du courant i . Les réactions s'y produisant ne nous intéressent pas.

E_{ref} : Electrode de référence

Quelle tension mesure le millivoltmètre ?

Pourquoi le courant i mesuré par l'ampèremètre est-il celui traversant l'électrode de travail ?

Montage avec carte d'acquisition et Latis Pro



Réaliser le montage en utilisant un porte-électrodes (à 3 électrodes), un bécher de 250 mL, un barreau aimanté et une agitation magnétique.

L'électrode de référence est l'électrode au sulfate mercurieux $E_{ref} = 0,657 \text{ V}$.

La contre-électrode CE est en graphite. Attention, il faut prendre une contre-électrode de « grande » surface par rapport à l'électrode de travail, sinon c'est elle qui risque de limiter le

courant. On prendra ici systématiquement une contre-électrode en graphite (à la fois inerte et de grande surface)

On ne peut acquérir que des tensions. Pour obtenir l'intensité on utilise une résistance variable de quelques centaines d'Ohm. La tension sur la voie EA2 est proportionnelle à i .

Réglages Latis Pro

On va générer une rampe de tension directement sur Latis Pro sur une durée de quelques dizaines de secondes et l'appliquer entre ET et CE.

Brancher la carte d'acquisition sur le secteur. Lancer le logiciel Latis Pro.

Cliquer sur EA1 et EA2 pour activer les entrées analogiques.

Feuille de calcul

Ouvrir la feuille de calcul par Traitement/Feuille de calculs

Taper dans la feuille de calculs les lignes suivantes :

$i = \text{EA2}/500$ (loi d'Ohm : $i = \text{EA2}/R$)

$E = \text{SA1} - \text{EA1} + 0,657$ (SA1 – EA1 est la ddp entre ET et la référence, on ajoute le potentiel de la référence)

Paramétrage de l'acquisition

Enfoncer le bouton Paramétrage de l'acquisition, si nécessaire.

Dans la partie Acquisition temporelle, régler (par ex) : Points : 100 et total : 30 s

Paramétrage de l'émission

Enfoncer le bouton Paramétrage de l'émission

Décocher le mode GBF

Dans l'onglet Sortie 1 : Cocher Sortie active

Cliquer sur Rampe puis fixer Minimum : -5,00 ; Maximum : +10,00 ; Nb de périodes : 1

Lancement de l'acquisition F10

Affichage de la courbe

glisser i légèrement à gauche de l'axe des ordonnées

glisser V légèrement en dessous de l'axe des abscisses

Partie 2 Tracé et interprétation des courbes

On va choisir à chaque fois une solution avec un couple redox et une électrode de travail ET.

Placer environ 100 mL de solution dans le bécher. Mettre l'agitation au minimum.

Ne pas hésiter à relancer deux fois l'acquisition, le 2^{ème} passage est souvent bien meilleur.

Les premiers points ne sont jamais corrects car il faut attendre que le régime puisse s'installer.

1 - Courbes intensité-potential de l'eau

- électrolyte de travail : ET = Pt
- solution : H_2SO_4 à 0,5 mol.L⁻¹

Influence du pH :

- électrode de travail : Pt
- solution : NaOH à 0,010 mol.L⁻¹

Influence de l'électrode

- électrode de travail : Ag (bien décaper à la toile émeri)
- solution : H_2SO_4 à 0,5 mol.L⁻¹

2 - Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

électrode de travail : Pt

Solution : sulfate ferreux (Fe^{2+}) à 0,01 mol/L + sulfate ferrique (Fe^{3+}) à 0,01 mol/L + H_2SO_4 à 0,5 mol/L