

# TP 18 : Electrolyse

## 1. Résumé

Dans ce TP, nous voyons comment fonctionne une cellule électrochimique en mode électrolytique. Nous découvrons que l'électrolyse peut être utilisée comme une méthode d'analyse quantitative. Nous déterminons aussi la constante de Faraday.

## 2.2 Electronégativité du cuivre

### Introduction

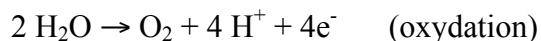
Dans la première expérience nous allons montrer comment peut-on calculer la concentration en ion cuivre d'une solution par électrolyse. Par ailleurs, cela nous montre comment synthétiser du cuivre avec par électrolyse.

Ensuite nous allons déterminer expérimentalement la constante de Faraday.

On peut déposer du cuivre métallique (Cu) sur une électrode de cuivre (cathode) par l'électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>).

La réaction est :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  (réduction)

Les électrons de la réaction proviennent de l'oxydation de l'eau sur l'anode de platine, selon :



Par pesage de la cathode avant et après la réaction, il est possible de connaître la quantité de cuivre déposé.

## Manipulations

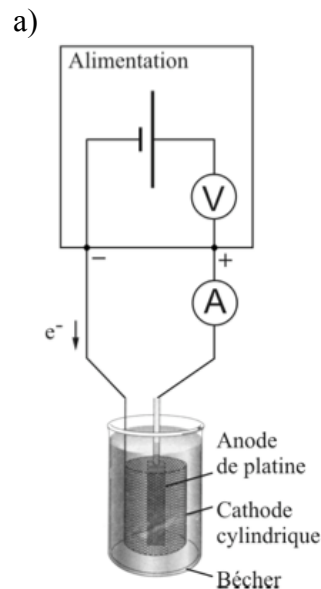
Bien nettoyer les deux cathodes de cuivre en les plongeant dans de l'éthanol. Rincer à l'eau et sécher à l'étuve (105°C) pendant 20 min. Entre chaque expérience, nettoyer l'anode de platine avec de l'éthanol et du papier absorbant.

Préparer 50 mL solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  1 M.

A partir de cette solution de cette solution concentrée préparer une solution diluée  $\text{CuSO}_4$  0.1 M.

Pipeter 25 mL de la solution  $\text{CuSO}_4$  0.1 M dans un bécher et ajouter environ 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 M et environ 25 mL de  $\text{HNO}_3$  1 M. Ajouter un barreau magnétique pour agitation. Peser l'électrode de cuivre puis immerger les électrodes dans le bécher selon le montage (a).

Les électrodes doivent être immergées au moins 2 cm dans la solution et ne doivent en aucun cas se toucher. Il est possible d'ajouter un peu d'eau déminéralisée.



L'expérience se fait en mode ampérostatique avec un courant constant de 0.5 A. Noter le temps au démarrage. La couleur bleue de la solution devrait disparaître après environ 30 min. A ce point ajouter env. 1 g d'urée solide préalablement diluée dans un peu d'eau. L'urée contribue à éliminer les ions nitrite qui interfèrent avec la déposition du cuivre.

Après cet ajout continuer l'électrolyse pendant 10 min. Tester la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  en ajoutant un peu d'ammoniac à un peu de solution dans une éprouvette. Si une couleur bleu apparaît, continuer encore l'électrolyse. Après 15 min maximum, arrêter et noter le temps.

Rincer l'électrode de cuivre avec de l'eau et la mettre à sécher. Peser ensuite pour connaître la masse de cuivre déposé selon :

$$m_{\text{déposé}} = m_{\text{final}} - m_{\text{initial}} \quad (1)$$

Calculer la concentration de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution diluée en utilisant la formule :

$$c = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}} V_{\text{CuSO}_4}} \quad (2)$$

## Résultats

Tableau 1

Concentration (M)	Masse molaire (g/mol)	Volume (L)	masse théorique (g)	masse pesée (g)	Concentration (M)
1	249.5	0.050	12.475	12.46	1.00

Tableau 2

Concentration initiale (M)	Volume initial (mL)	Volume final (mL)	Concentration finale (M)
0.999	5.00	50.0	0.0999

Tableau 3

masse initiale (g)	masse finale (g)	m déposé (g)
28.50	28.65	0.15

Tableau 4

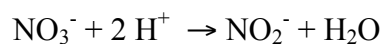
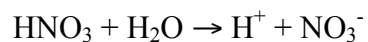
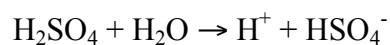
M Cu (g/mol)	V CuSO <sub>4</sub> (L)	c Cu <sup>2+</sup> (M)
63.5	0.025	0.094

Temps d'électrolyse = 60 min.

## Discussion

La concentration théorique en ion cuivre Cu<sup>2+</sup> est égale à la concentration de la solution de sulfate de cuivre utilisée : [CuSO<sub>4</sub>] = 0.1 M. Nous trouvons une concentration calculée grâce à l'électrolyse égale à 0.094 M, ce qui est très proche. Rapport de 0.94.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique participent à la réaction en fournissant des molécules d'eau, selon :



L'utilisation d'urée contribue à éliminer les ions nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup> formés pendant la réaction et qui interfèrent avec la formation du cuivre.

## La constante de Faraday

### Manipulations

Transférer le reste de la solution de  $\text{CuSO}_4$  1 M (environ 45 mL) dans un bécher de 100 mL et ajuster le pH de la solution à 4 avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Faire le même montage (a) que pour la première expérience en utilisant la deuxième électrode de cuivre. Cette expérience va se faire en mode potentiostatique et il faut donc connecter un multimètre en mode ampèremètre au montage afin de voir l'évolution du courant. Régler l'alimentation afin d'avoir un potentiel de +5.0 V. Relever le courant (I) en fonction du temps (t) chaque 5 minutes pendant 1 heure. Débrancher, sécher puis peser la cathode de cuivre comme pour la première expérience. Ne pas oublier de peser l'électrode avant l'expérience !

La charge se calcule alors :

$$Q = \int_0^T I(t) dt \quad (1)$$

Dans cette équation, T est le temps total d'électrolyse. On approxime l'intégrale avec la méthode du trapèze.

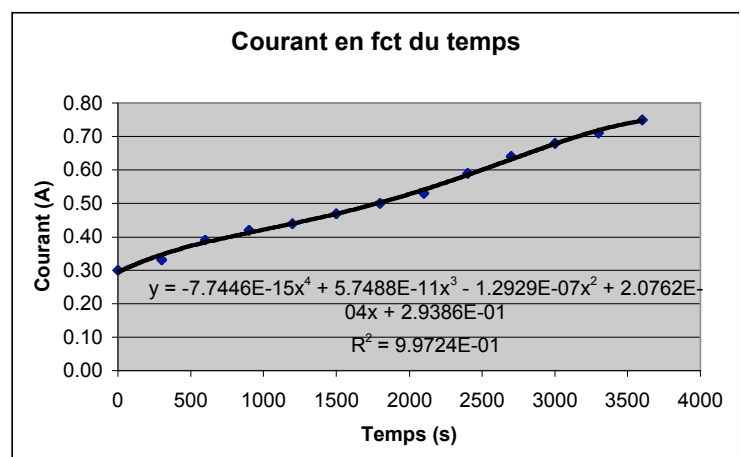
La constant de Faraday se calcule selon :

$$F = \frac{QM_{Cu}}{2m_{Cu}} \quad (2)$$

### Résultats

Tableau 1

t (s)	I (A)	Q (C)
0	0.30	
300	0.33	94.5
600	0.39	108.0
900	0.42	121.5
1200	0.44	129.0
1500	0.47	136.5
1800	0.5	145.5
2100	0.53	154.5
2400	0.59	168.0
2700	0.64	184.5
3000	0.68	198.0
3300	0.71	208.5
3600	0.75	219.0



Graphe 1

Tableau 2

masse initiale (g)	masse finale (g)	masse Cu (g)
28.35	28.99	0.64

Tableau 3

E (V)	Q (C)	m Cu (g)	M Cu (g/mol)	F exp (C/mol)	F thr (C/mol)	Rapport exp/thr
5	1867.5	0.64	63.5	92646	96485	0.96

## Discussion

Nous trouvons une valeur expérimentale pour la constante de Faraday d'environ 92650 C/mol alors que la valeur théorique attendue est de 96485 C/mol. Il y a donc un écart de 4% environ, ce qui est acceptable étant donné les conditions de l'expérience.

En effet, il y a différentes sources d'erreurs comme la charge totale transférée qui est issue de l'approximation de l'intégrale selon la formule (1). Ensuite la masse de cuivre déposée est calculée avec la différence entre deux pesées initiale et finale avec une précision au centième de gramme. Mais surtout, l'erreur principale provient de la réaction qui peut être plus ou moins efficace.

## 2.3 Electrodeposition du nickel

Bien nettoyer quatre plaques de cuivre avec du papier abrasif, puis les introduire dans un bécher contenant de l'éthanol. Après quelques minutes, rincer avec l'eau déminéralisée. Sécher dans l'étuve chauffée à 105°C pendant 20 min et peser précisément.

Préparer 500 mL d'une solution de NiSO<sub>4</sub> 0.9 M et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 M.

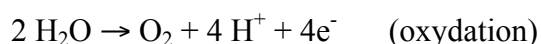
Introduire 100 mL de cette solution dans un bécher, immerger exactement la moitié de la plaque de cuivre qui est connectée au pôle négatif de l'alimentation.

La plaque de cuivre est la cathode sur laquelle a lieu la réaction :



Les ions nickel sont réduits en nickel métallique. (Les ions nickel et sodium sont en solution)

L'électrode de platine est l'anode sur laquelle a lieu la réaction :



Ajouter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 M pour ajuster le pH à 2. Exercer un courant constant (ampérostatique) de 0.5 A pendant 20 min. Agiter. Rincer la plaque à l'eau puis la sécher. Peser et observer

l'aspect de la couche déposée. Essayer de la gratter. Répéter la manipulation en ajustant le pH à 5.

Faire ensuite les mêmes manipulations (pH 2 et 5) mais en ajoutant 1.3 g d'acide borique  $B(OH)_3$ .

On peut calculer la quantité théorique de nickel selon la loi de Faraday :

$$m_{th} = \frac{ITM}{2F}$$

Avec I = courant (A) ; T = temps total ; M = masse molaire du nickel ; F = cte de Faraday.

La masse réelle s'obtient avec la différence vue au point 2.2

Il est possible de calculer le rendement l'électrodéposition du nickel selon :

$$r = \frac{m}{m_{th}}$$

On estime l'épaisseur de la couche selon :

$$e = \frac{m}{\rho A}$$

Avec :  $\rho$  = masse volumique du nickel ( $g/cm^3$ ) ; A = surface de la couche déposée (attention à calculer les deux faces)

## Résultats

Tableau 1 : masse déposée

Expérience	masse initiale (g)	masse finale (g)	m Zn déposé (g)
1	14.00	14.08	0.08
2	13.57	13.60	0.03
3	14.20	14.28	0.08
4	12.79	12.90	0.11

Tableau 2 : masse théorique

T (s)	I (A)	F (C/mol)	M Ni (g/mol)	m th (g)
1200	0.5	96485	58.7	0.18

Tableau 3 : épaisseur déposée

Expérience	Aire (cm <sup>2</sup> )	Masse vol.Ni (g/cm <sup>3</sup> )	e (micron)
1	16	8.9	5.6
2	16	8.9	2.1
3	16	8.9	5.6
4	16	8.9	7.7

Tableau 4 : récapitulatif, analyse

Expérience	pH	Ac. Borique	Rendement %	Epaisseur (micron)	Aspect
1	2	non	43.8	5.6	brillant, irrégulier
2	5	non	16.4	2.1	brillant, irrégulier
3	2	oui	43.8	5.6	mat, régulier
4	5	oui	60.3	7.7	mat, régulier

## Discussion

Sans l'ajout d'acide borique, nous voyons que la déposition est en plus grande quantité lorsque le pH est bas. Toutefois, le rendement est faible : 15% à pH 5 et 40% à pH 2. L'aspect de la déposition est assez irrégulier, brillant. Ce n'est pas une bonne qualité.

Par contre, en présence d'acide borique, nous observons un meilleur rendement. L'effet du pH est ici inverse, avec un rendement supérieur (60%) au pH de 5 contre 40% à pH 2. La déposition est de bonne qualité, uniforme, mate.

Les conditions favorables seraient donc: avec acide borique et à pH 5.

## 2.4 Electrosynthèse de peroxodisulfates

### Méthodologie

Dissoudre dans 30ml 25g de (NH<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub> et 0.2g de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> et ajuster le pH a 4 avec de l'acide sulfurique

Faire le montage de l'électrolyse en mode ampérostatique à un courant de 2 ampères. Utiliser le fil de platine comme anode et le cylindre de fer comme cathode. Faire l'électrolyse dans un bain de glace et vérifier que le pH reste autour de 4. L'électrolyse durent 90 minutes. Noter les changements de couleur de la solution ou le dégagement de gaz.

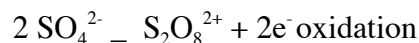
A la fini de l'électrolyse verser la solution dans un ballon gauger de 250 et compléter au trait. Calculer la quantité théorique de peroxodisulfate.

Grace a un titrage avec du thiosulfate 0.05M préalablement étalonner on peut déterminer le rendement de notre électrolyse.

Dans un bécher mettre 5 mL de la solution qui vient de l'électrolyse et une pipette de Pasteur de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4M puis 10 mL de KI 0.2M. titre cette solution avec le thiosulfate. Répéter le titrage trois fois.

### Résultats et discussion

Les demi-réactions de l'électrolyse sont :



On remarque un dégagement de gaz durant l'électrolyse qui n'est rien d'autre que le  $\text{H}_2$ .

Grace à la formule suivante on peut calculer la quantité (en mol) de peroxodisulfate produit par l'électrolyse.

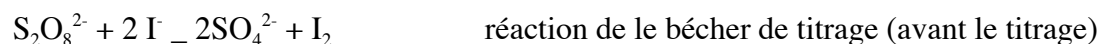
Où

- I      courant électrique (A)
- T      temps de l'électrolyse (s)
- F      constante de Faraday
- $n_{\text{th}}$     quantité théorique de peroxodisulfate (mol)

On trouve 0.0559 mol de peroxodisulfate

Grace a le titrage de la solution avec du thiosulfate on pourra déterminer la concentration expérimental et donc le rendement.

La réaction du titrage est :



Théoriquement le titrage devrai se dérouler comme ca.

théorique

volume de $\text{S}_2\text{O}_3$ L	concentration $\text{S}_2\text{O}_3$ M	volume de $\text{S}_2\text{O}_8$ L	concentration de $\text{S}_2\text{O}_8$ M
0.0448	0.05	0.005	0.224

Mais nous voyons :

volume de $\text{S}_2\text{O}_3$ L	concentration $\text{S}_2\text{O}_3$ M	volume de $\text{S}_2\text{O}_8$ L	concentration de $\text{S}_2\text{O}_8$ M
0.0060	0.05	0.005	0.030
0.0056	0.05	0.005	0.028
0.0055	0.05	0.005	0.028
moyenne			0.029
ecart type			0.001

Nous pouvons alors faire le rendement en utilisant la formule :



théorique	0.056
expérimental	0.007
rendement	13%

Nous remarquons que notre rendement est très faible et donc que notre électrolyse a très mal marché. Ce ci peut s'expliquer par une erreur de manipulation lors de la préparation des solutions. Cela ne peut pas expliquer un si mauvais rendement car les masse pesées son très proche des masse indiquées. Peut êtres cela est du a un pH trop élevé car bien que nous l'ayons vérifier la solution n'était pas mélanger pendant l'électrolyse et cela a pu fausser nos mesure de pH.

### 3. Conclusion

Nous avons donc pu déterminer et comprendre d'ou venait la constante de Faraday. Nous avons vu comment utiliser l'électrolyse comme moyen de synthèse : la déposition métallique et la synthèse de peroxydisulfate.

### 4. Questions