

Electrogravimétrie

But du TP

Ce TP consiste à doser le cuivre et l'étain présent dans une solution inconnue par la méthode électrogravimétrique.

Principe du TP

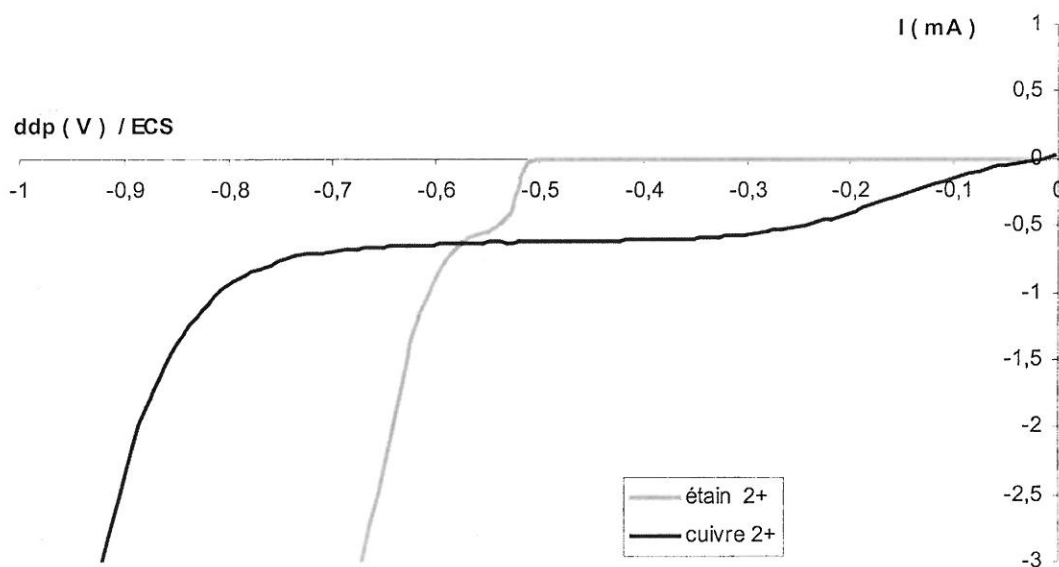
Par électrolyse, le cuivre est déposé sélectivement sur un panier en platine taré qui sert de cathode. Après dépôt complet du cuivre, lavage et séchage, la panier en platine est pesé. La différence indique la masse de cuivre qui s'est déposé ce qui permet de remonter à la concentration molaire en Cu^{2+} de la solution.

Pour le dosage de l'étain, la procédure est la même.

Electrolyse à potentiel contrôlé :

Au départ, les deux ions métalliques Cu^{2+} et Sn^{2+} sont présents dans la solution. Pour déposer sélectivement le cuivre, il faut choisir un potentiel pour lequel l'ion Cu^{2+} est réduit mais l'ion Sn^{2+} ne l'est pas. Après le dépôt complet du cuivre, l'ion Sn^{2+} reste le seul ion métallique dans la solution. On choisit alors le potentiel pour réduire l'ion Sn^{2+} en évitant le dégagement de dihydrogène sur la cathode ce qui nuirait au dépôt métallique.

Le choix des potentiels se fait en examinant les courbes intensité-potentiel des couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ sur platine :



Si on porte la cathode à un potentiel de $-0,3$ V par rapport à l'électrode au calomel saturé, seul l'ion Cu^{2+} est réduit : on peut donc déposer sélectivement le cuivre sur le panier en platine.

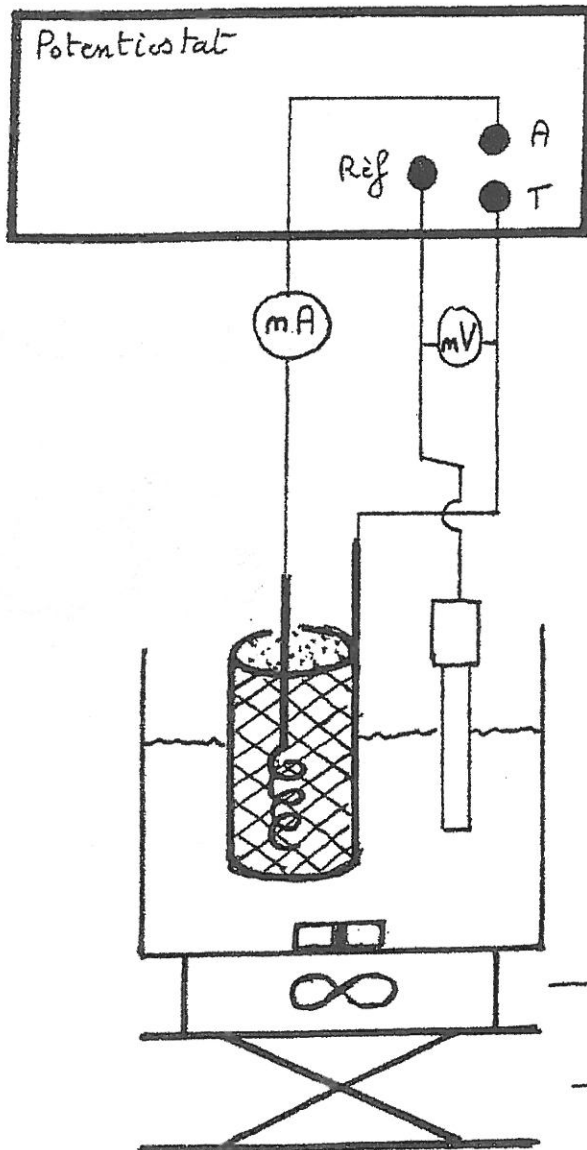
Après épuisement de la solution à titrer en ion Cu^{2+} , il faut porter la cathode à un potentiel de $-0,6$ V pour déposer l'étain.

En contrôlant le potentiel de l'électrode de travail lors de l'électrolyse, il est donc possible de doser le cuivre et l'étain séparément.

Dépôt de cuivre

- Electrode de travail : panier en platine
- Electrode auxiliaire : spirale en platine
- Electrode de référence : calomel

Rise en œuvre expérimentale

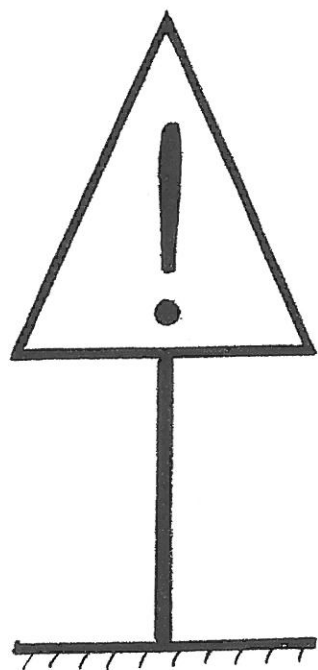


A: électrode auxiliaire
T: électrode de travail
Ref: électrode de référence

→ agitateur magnétique
→ support élévateur

Le panier en platine est immergé aux $\frac{2}{3}$ dans la solution à électrolyser.

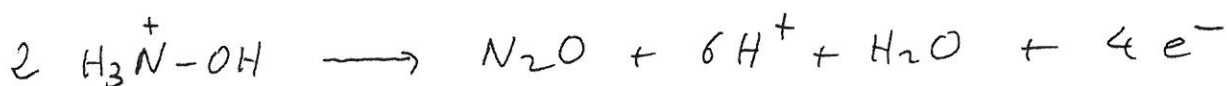
ATTENTION



- Prix du panier en platine : > 5000 €
- Prix de l'anode de platine en spirale : > 1000 €
- Interdiction ABSOLUE de toucher la toile de platine du panier avec les doigts (la graine déposée nuit à l'adhérence du dépôt).
- le potentiostat n'est pas protégé contre les courts-circuits
⇒ Interdiction ABSOLUE de faire un court-circuit entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Dans le bécher on place :

- 25 ml de CuSO_4 0,04 M
- 25 ml de SnCl_2 0,004 M
- 10 ml de HNO_3 concentré qu'on a fait bouillir (pour enlever les oxydes d'azote qui restent)
- 5 g de chlorure d'hydroxylammonium $\text{H}_3\text{N}^+-\text{OH}, \text{Cl}^-$: son rôle est d'empêcher l'oxydation des ions chlorure à l'anode :



On plonge le panier en platine aux $2/3$ dans la solution et on dépose le cuivre jusqu'à épuisement de la solution (potentiel du panier / ECS : $-0,3V$, $3/4$ d'heure d'électrolyse) -

Pour savoir si tout le cuivre s'est déposé, on relève le bécber de 1 cm avec le support élévateur : on observe alors la toile de platine nouvellement immergée ; si aucun dépôt n'a lieu, tout le cuivre de la solution à doser a été déposé ; si un dépôt a lieu, on continue d'électrolyser pendant 10 minutes et on relève le bécber de 1 cm à nouveau : même procédure.

Quand tout le cuivre est déposé, on descend le bécber à l'aide du support élévateur jusqu'à ce que le panier en platine soit sorti de la solution : on arrête alors le potentiostat.

On rince le panier en platine avec de l'eau distillée en laissant retomber l'eau de rinçage dans le bécber ou il y a la solution à doser.

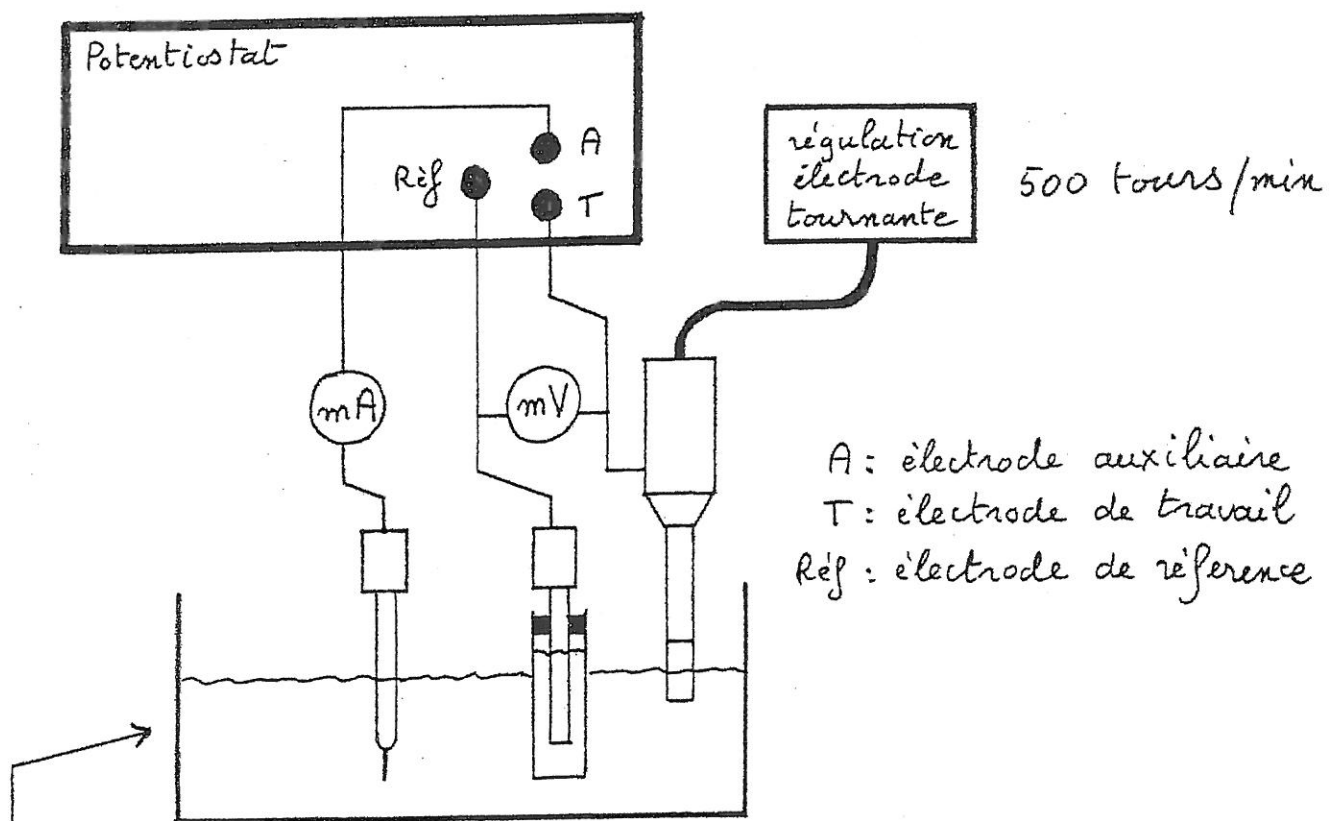
On rince ensuite le panier avec de l'éthanol, puis avec de l'acétone ; le panier est séché avec un courant d'air chaud et pesé -

Pour l'étain même procédure : l'étain est déposé sur la partie cuivrée du panier (potentiel du panier / ECS : $-0,6V$).

Courbe intensité-potentiel du couple Cu^{2+}/Cu sur platine

- Electrode de travail : electrode tournante avec embout en Pt
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3

Résumé en œuvre expérimentale



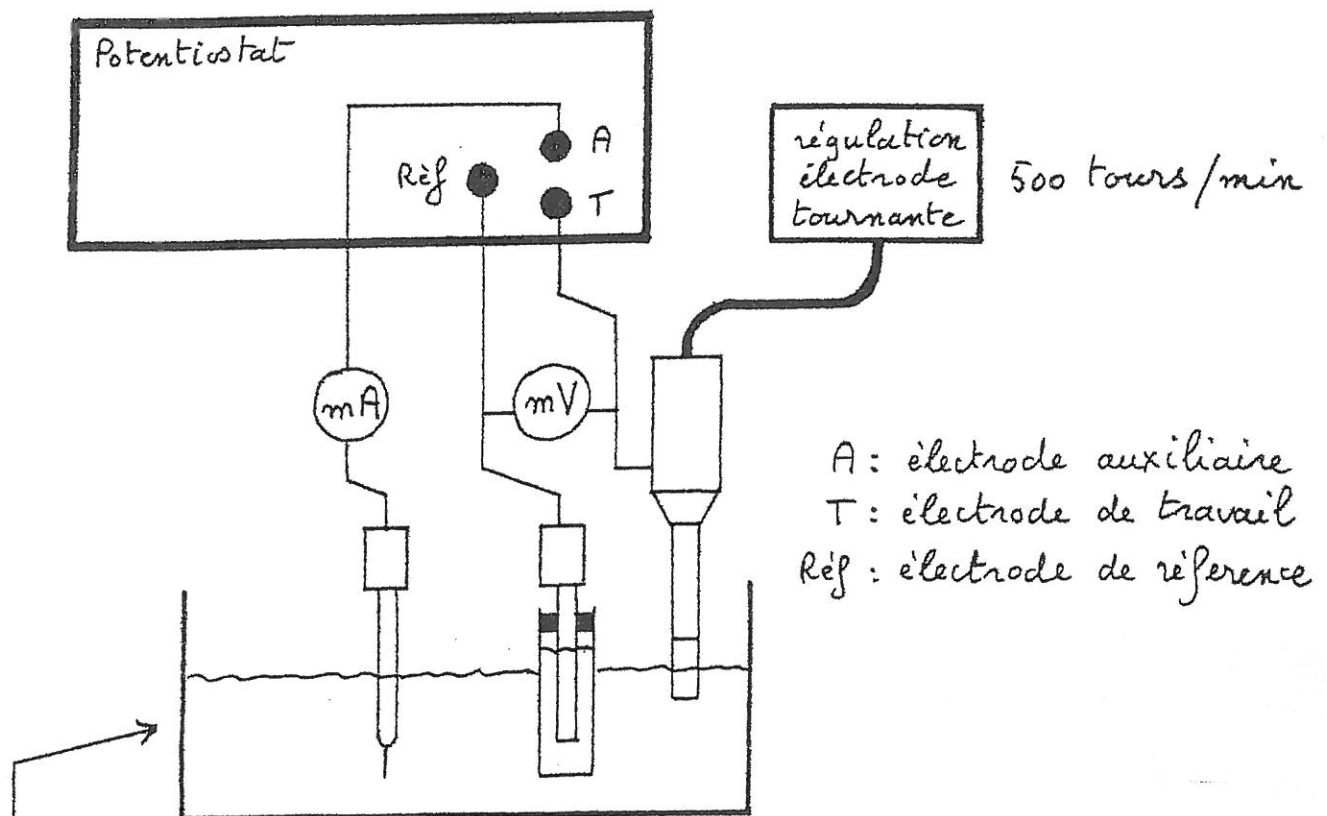
[200 ml d'une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M
dans H_2SO_4 1 M .

- Potentiel de départ (V ECS) : 0
- Potentiel d'arrivée (V ECS) : -950 mV
- Vitesse de balayage : 1 mV/s
- Nettoyage de l'électrode tournante : voir à la fin

Courbe intensité-potentiel du couple Sn^{2+}/Sn sur platine

- Electrode de travail : électrode tournante avec embout en Pt
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3

Mise en œuvre expérimentale



[200 ml d'une solution de chlorure d'étain
 10^{-2} M dans H_2SO_4 1 M]

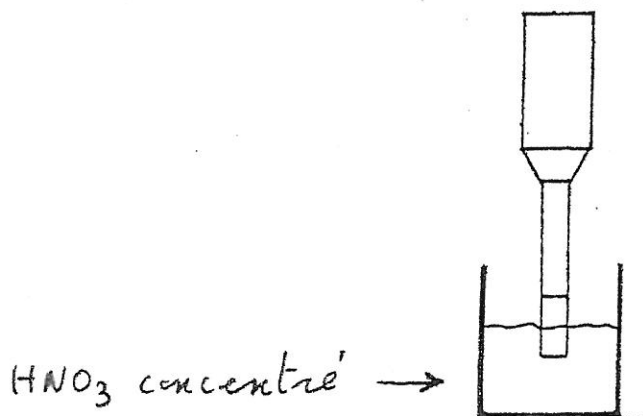
- Potentiel de départ (/ ECS) : 0
- Potentiel d'arrivée (/ ECS) : -750 mV
- Vitesse de balayage : 1 mV/s
- Nettoyage de l'électrode tournante : voir à la fin

Nettoyage de l'électrode tournante.

Après avoir tracé la courbe intensité-potentiel du couple Cu^{2+}/Cu sur platine, la pastille de platine de l'électrode tournante est recouverte de cuivre métallique : il suffit de regarder l'embout de l'électrode tournante pour s'en convaincre.

Pour poursuivre, il faut nettoyer la pastille de platine de l'électrode tournante ; pour cela, on fait tremper l'embout de l'électrode tournante dans de l'acide nitrique concentré pendant 10 minutes puis on rince abondamment : la pastille de platine doit retrouver son aspect argenté et brillant.

Nettoyage de l'électrode tournante :



Après avoir tracé la courbe intensité-potentiel du couple Sn^{2+}/Sn sur platine, la pastille de platine est recouverte d'étain métallique. Pour nettoyer on procède de la même manière mais avec HCl concentré, puis rinçage, puis HNO_3 concentré et rinçage.