

Quelques expériences simples d'oxydation anodique et de réduction cathodique

Puisque l'oxydation et la réduction sont interprétées par des pertes ou des gains d'électrons, il est normal d'attacher une attention particulière aux processus de l'électrolyse où les pertes et les gains d'électrons se font le plus directement et le plus simplement, au contact de l'anode et de la cathode.

Certaines expériences d'électrolyse sont des plus courantes et leur interprétation peut se trouver dans tous les manuels : électrolyse des solutions de chlorure de sodium ou de soude, des solutions d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre. D'autres, qui sont réalisées plus rarement dans nos cours ou nos travaux pratiques, ne nécessitent cependant qu'un matériel des plus restreints et peuvent constituer d'excellents exemples d'oxydations anodiques et de réductions cathodiques, en même temps qu'elles illustrent de nombreuses autres notions : potentiels d'électrode ou d'oxydo-réduction, constante de stabilité d'un ion complexe, passivation par oxydation... etc.

Je me suis efforcé, en m'aidant de documents relatifs à certains procédés industriels, de mettre au point quelques expériences qui pourraient être regroupées en une manipulation unique ou séparées pour être rattachées à des manipulations relatives à l'étude des propriétés de certains corps : aluminium, fer, cuivre, acide sulfurique et sulfates...

Matériel utilisé pour les expériences :

Accumulateur de 6 volts ou 12 volts.

Rhéostat de 30 ohms. — Apèremètre 0-2 ampères.

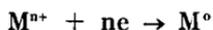
Verres à précipités et tubes en U (diamètre 2 cm).

Lames métalliques de laiton et d'aluminium, de longueur 10 cm et de largeur 1 ou 2 cm.

Pointes de fer de longueur 10 cm.

Exemples de réductions cathodiques :

Les réductions cathodiques les plus simples sont celles qui correspondent à la décharge d'un ion métallique sur la cathode



Le dépôt métallique est en principe très facile à obtenir à partir d'un sel du métal. Si l'on veut cependant obtenir un beau dépôt bien brillant et à l'aspect incontestablement métallique, de nombreuses précautions sont à prendre (nature et état de la lame sur laquelle se fait le dépôt, nature de l'électrolyte, densité de courant, température). Les dépôts de nickel et d'argent me paraissent être à la fois les plus simples à obtenir et les plus beaux.

Nickelage :

On obtient un très bon nickelage, brillant et adhérent sur plaques de laiton (électrodes 10 cm × 2 cm) préalablement décapées avec une solution de soude, en utilisant comme électrolyte le sulfate de nickel ammoniacal. A la solution de sulfate de nickel à 200 g/litre de sel cristallisé, on ajoute progressivement la solution ammoniacale jusqu'à redissolution complète du précipité d'hydroxyde formé et obtention d'un liquide bleu foncé. Les lames électrodes sont presque intégralement immergées dans la solution, un becher sert de cuve à électrolyse ; le générateur est un accumulateur de 6 volts. La distance des électrodes étant de 4 cm, on règle l'intensité de façon à réaliser une densité de courant de quelques ampères par dm² de surface de plaque. Après quelques minutes, le dépôt est obtenu ; on l'essuie et on le rend brillant en le frottant légèrement avec un chiffon enduit de produit à polir.

Si l'on utilise la solution ordinaire de sulfate de nickel ou si l'on force la densité de courant, on obtiendra un dépôt très rapide, mais il sera rugueux et parfois peu adhérent.

Argenture :

La réduction électrolytique des ions Ag⁺ et le dépôt du métal sur une cathode de laiton (ou de cuivre) présentent des particularités intéressantes. Les potentiels normaux d'électrode (pris par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène) sont en effet les suivants, pour les 2 métaux entrant dans la composition du laiton et pour l'argent :

Zn/Zn⁺⁺ : E = — 0,762 volt ; Cu/Cu⁺⁺ : E = + 0,344 volt

Ag/Ag⁺ : E = + 0,798 volt

Le zinc et le cuivre ont donc tendance à réduire les ions argent, c'est-à-dire à déplacer le métal de ses sels, selon une réaction d'oxydoréduction du type :



Il semble donc qu'il n'y ait besoin d'aucune force électromotrice extérieure pour réaliser l'argenture. Effectivement, si l'on plonge une lame de laiton dans une solution de nitrate d'argent (à 20 grammes/litre) elle se recouvre immédiatement d'un dépôt d'argent, mais ce dépôt n'a nullement l'aspect métallique, il est brun, présente un aspect boueux et n'a aucune adhérence. La raison en est que la différence de potentiel entre l'électrode et la solution est trop grande, que les ions argent sont aussi en trop grand nombre, d'où un dépôt trop rapide qui ne permet pas aux cristaux du métal de se former et de se développer normalement.

Il va donc être possible de modifier ces conditions. Le potentiel d'électrode de l'argent dépend en effet de l'activité, donc de la concentration des ions Ag^+ , selon la formule :

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log } \alpha$$

où E_0 est le potentiel d'électrode pour une solution normale (activité des ions Ag^+ égale à 1) et α est l'activité des ions Ag^+ dans la solution considérée. Il suffit donc de diminuer α pour diminuer E , et pour éventuellement même en changer le signe. La façon la plus simple de diminuer considérablement α (c'est-à-dire en fait la concentration des ions) est d'engager les ions Ag^+ dans des ions complexes suffisamment stables.

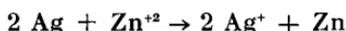
Un premier essai peut être réalisé avec les ions argentamines. On ajoute donc la solution ammoniacale au nitrate d'argent, jusqu'à ce que le précipité d'hydroxyde d'argent apparu soit entièrement redissous. Plongeant une lame de laiton dans la solution du sel complexe, on constate qu'il se produit encore spontanément un dépôt d'argent. La lame reste donc réductrice par rapport aux ions argent. Le potentiel d'électrode Ag/Ag^+ n'a pas été suffisamment abaissé, car la constante de stabilité de l'ion complexe $[\text{H}_3\text{N} - \text{Ag}^+ - \text{NH}_3]$ formé est seulement de l'ordre de 10^{-8} :

$$(\text{Ag}^+) (\text{NH}_3)^2 = 6,3 \cdot 10^{-8} ([\text{H}_3\text{N} - \text{Ag}^+ - \text{NH}_3])$$

Les ions Ag^+ libres sont donc encore nombreux et leur activité n'est pas encore assez faible.

On observe cependant que le dépôt obtenu se produit plus lentement et qu'il commence à présenter un aspect nettement métallique, mais il manque d'adhérence et disparaît par frottement avec un papier filtre.

Adressons-nous alors à un autre complexe plus stable. En versant du cyanure de potassium dans la solution de nitrate d'argent, nous obtenons d'abord un précipité de cyanure d'argent qui se redissout dans un excès de cyanure alcalin. Plongeons à nouveau la lame de laiton dans la solution ; le dépôt d'argent ne se produit plus ; les métaux constituants du laiton — cuivre et zinc — ne peuvent donc plus réduire les ions Ag^+ . Les ions complexes $[\text{Ag}^+(\text{CN}^-)_2]$ qui se sont constitués ont cette fois une constante de stabilité qui est de l'ordre de 10^{-21} ; le nombre d'ions Ag^+ libres est extraordinairement faible et le potentiel d'électrode pour l'argent a changé de signe. Dès que quelques ions argent se sont déchargés et ont été remplacés dans la solution par des ions zinc Zn^{+2} , la réduction des ions Ag^+ s'arrête car le potentiel d'électrode de l'argent étant devenu supérieur à celui du zinc (en valeur absolue) c'est la réaction inverse :



qui tend à se produire.

Il faudra donc dans ce cas l'intervention d'une force électromotrice extérieure pour produire le dépôt d'argent ; c'est dans ces conditions nouvelles que pourra être réalisée la « réduction cathodique » de l'argent.

Les conditions expérimentales seront analogues à celles utilisées pour le nickelage ; l'électrolyte étant constitué par la solution du cyanure complexe d'argent et de potassium ; la densité de courant ne dépassera pas non plus quelques ampères par dm^2 . On obtient au bout de quelques minutes un beau dépôt d'argent lisse et adhérent qu'un coup de produit à polir rendra très brillant.

Remarques : a) Dans le cas du nickelage, les conditions du dépôt avaient également été modifiées (concentration des ions Ni^{++} au voisinage de l'électrode, potentiel de l'électrode) en engageant les ions nickel dans les ions complexes nickelhexammine $[\text{Ni}^{++}(\text{NH}_3)_6]$ et la qualité du dépôt s'en était trouvée améliorée.

b) Pour l'interprétation des phénomènes, il serait sans doute plus simple d'utiliser une cathode de cuivre pur plutôt qu'une lame de laiton, alliage de 2 métaux. Les dépôts obtenus sur le cuivre rouge présentent aussi un bon contraste et sont bien adhérents.

Autres réductions cathodiques :

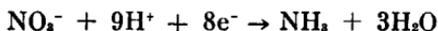
La réduction cathodique ne se limite pas toujours au cas très simple de la décharge totale d'un ion métallique avec dépôt du métal. On peut aisément réaliser des réductions un peu plus complexes.

Réduction d'un sel ferrique à l'état de sel ferreux :

On réalise l'électrolyse d'une solution de chlorure ferrique + acide chlorhydrique dans un tube en U avec une faible densité de courant (électrodes inattaquables de platine ou de graphite). En opérant périodiquement avec une pipette des prélèvements de liquide au voisinage de la cathode, on observe la transformation graduelle du sel ferrique en sel ferreux :

*Réduction électrolytique de l'acide nitrique :*

La solution électrolytique est un mélange à parties égales d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique concentré ; on opère dans un tube en U avec une anode inattaquable et une cathode constituée par une lame de plomb décapée. En opérant avec une forte densité de courant (20 Ampères par dm^2) l'acide nitrique au voisinage de la cathode sera réduit jusqu'au stade ammoniac, que l'on pourra caractériser par ses réactifs habituels sur des prélèvements effectués près de cette électrode :



La protection cathodique de certains métaux dont nous parlons pour finir, se rattache également à ces processus de réduction cathodique.

Exemples d'oxydations anodiques :

Symétriquement au cas des cations, les oxydations anodiques les plus simples correspondront au retour d'un anion simple (Cl^- , Br^- , I^-) au corps dont il est issu. Ces exemples sont bien connus, il est bon de remarquer néanmoins que l'oxydation des ions I^- à l'état d'iode libre brun, qui se produit abondamment dans l'électrolyse de l'iodure de potassium (utiliser un tube en U avec une anode de graphite) est sans doute plus spectaculaire que le dégagement du chlore dans l'électrolyse du chlorure de sodium.

On peut cependant très facilement réaliser des oxydations anodiques plus complexes.

Passage des ions sulfate aux ions persulfate :

On prépare une solution à 200 grammes/litre de sulfate de potassium à laquelle on ajoute un peu d'acide sulfurique. L'électrolyse a lieu dans un tube en U avec des électrodes inattaquables (petites lames de platine) ; la densité de courant est aussi élevée que possible (quelques dizaines d'ampères par dm^2). On vérifie préalablement que la solution n'a pas d'action sensible sur l'iodure de potassium. Après un quart d'heure de passage du courant (il est indiqué de refroidir le tube à électrolyse avec de la glace), on opère à l'aide d'une pipette un prélèvement du liquide voisin de l'anode. Versé dans une solution d'iodure de potassium additionnée d'empois d'amidon, ce liquide fait virer instantanément au bleu l'empois d'amidon qui décèle ainsi la présence d'iode libre ; la coloration ne cesse de s'intensifier au cours du temps.

Cette réaction d'oxydation des ions I^- de l'iodure de potassium (obtenue cette fois en dehors de l'appareil à électrolyse) caractérise la présence dans le compartiment anodique d'ions oxydants, qui sont les ions persulfate, provenant eux-mêmes de l'oxydation des ions sulfate :



Les autres réactions des ions persulfates peuvent être aussi vérifiées (oxydation de l'hydroxyde manganoux $\text{Mn}(\text{OH})_2$ blanc en MnO_2 noir, formation, lorsqu'on ajoute un peu de soude à une solution contenant à la fois du nitrate d'argent et la solution obtenue à l'anode, d'un anneau noir de peroxyde d'argent Ag_2O_2).

Cette méthode est utilisée pour la préparation électrolytique des persulfates qui sont eux-mêmes des intermédiaires pour l'obtention de l'eau oxygénée. Il n'a cependant pas été possible de déceler dans nos expériences la formation d'eau oxygénée en quantité appréciable à l'anode : les réactions spécifiques de H_2O_2 (avec le sulfate de titane par exemple) sont restées négatives.

Oxydation anodique (anodisation) de l'aluminium :

Elle est pratiquée couramment dans l'industrie pour assurer la protection du métal contre la corrosion, et éventuellement son isolement électrique, grâce au renforcement de la pellicule d'alumine. Les électrodes utilisées seront des lames d'aluminium à 99,5 %, bien débarrassées sur les bords des bavures provenant de la coupe, légèrement décapées à la soude et bien rincées à l'eau. Le liquide

électrolytique utilisé est une solution d'anhydride chromique CrO_3 à 6 %, à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfurique (on peut aussi employer simplement une solution sulfurique à 20 %). On établit entre les électrodes distantes de quelques centimètres une d. d. p. croissant progressivement de 4 à 20 volts. L'intensité du courant baisse rapidement, par suite de la polarisation, puis se stabilise à 0,1 ou 0,2 ampères. On peut arrêter l'opération au bout de 10 minutes, car l'épaisseur de la couche d'alumine a déjà atteint une dizaine de microns.

Il est possible de montrer le rôle protecteur de cette pellicule d'alumine — qui a poussé de l'intérieur vers l'extérieur sous l'action de l'oxygène produit par électrolyse dans tous les pores de la couche — par l'expérience suivante : une lame ayant servi d'anode et une lame ayant servi de cathode sont introduites dans 2 tubes à essais contenant une solution diluée d'acide chlorhydrique (même concentration pour les 2 tubes). La lame cathode est presque instantanément attaquée, avec dégagement de bulles d'hydrogène ; l'attaque du métal de la lame anode, caractérisée par la formation des bulles d'hydrogène, ne démarre qu'après un temps assez long (parfois plusieurs minutes). Il a fallu préalablement dissoudre la pellicule d'alumine renforcée qui recouvre le métal et cette dissolution est assez lente.

Le rôle d'isolant très efficace joué par la pellicule d'alumine renforcée peut aussi être très facilement mis en évidence. Un circuit électrique comprenant un accumulateur, un rhéostat, un ampèremètre est fermé par un contact entre 2 lames d'aluminium tenues par des pinces crocodile qui terminent les conducteurs extrêmes de la chaîne. Si l'on établit le contact entre 2 lames d'aluminium non traitées ou 2 lames ayant servi de cathodes, le courant passe ; si l'on utilise 2 lames « anodisées » aucun courant ne passe, même si les 2 lames sont serrées fortement l'une contre l'autre (à condition qu'elles ne présentent pas de bavures).

Un résultat meilleur encore sera obtenu si l'on « colmate » la couche d'alumine des lames anodisées en les laissant séjourner un quart d'heure dans de l'eau déminéralisée à l'ébullition ; le léger gonflement de l'alumine qui en résulte entraîne l'obturation de tous les pores de la couche, la rendant ainsi imperméable et accroissant son pouvoir d'isolement et de protection.

Ajoutons que la couche d'alumine développée par oxydation anodique peut fixer de nombreux colorants qui

modifient l'aspect du métal et permettent des effets décoratifs variés.

Passivation du fer par oxydation anodique :

La même solution (acide chromique + un peu d'acide sulfurique) peut être utilisée pour obtenir la passivation du fer par oxydation anodique. On peut prendre pour électrodes de longues pointes de fer polies à la toile émeri fine et lavées avec une solution de soude. Après un quart d'heure de passage du courant (densité : quelques ampères par dm^2) la pointe anode est devenue passive à l'acide nitrique dilué comme si elle avait séjourné dans l'acide nitrique fumant. La passivité se prolonge pendant un temps très variable d'une expérience à l'autre ; elle cesse instantanément si l'on touche avec un fil de cuivre la partie anodisée de la pointe que l'on a immergée dans l'acide.

L'explication de cette passivation est la même que celle que l'on donne pour la passivation conférée par l'acide nitrique fumant : une légère pellicule protectrice (Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 s'est formée par oxydation anodique du métal ; cette couche est compacte, continue et pratiquement insoluble dans les acides. On peut d'ailleurs signaler que des pointes bleuies à la flamme — c'est-à-dire recouvertes d'une mince couche d'oxyde magnétique Fe_3O_4 — sont également passives vis-à-vis de l'acide nitrique dilué (si le bleuissement a été réalisé sur toute leur surface).

Protection cathodique des métaux :

Si l'on plonge dans de l'eau de Javel étendue des pointes de fer, des points de rouille apparaissent après quelques minutes et la rouille continue à gagner rapidement autour de ces premiers centres. L'eau de Javel, en raison de ses propriétés oxydantes, est pour le fer un liquide particulièrement agressif.

Reprenant une pointe intacte et bien décapée, on la relie par un fil d'aluminium à une lame d'aluminium et on place l'ensemble dans la même eau de Javel étendue, la pointe de fer étant complètement immergée. La pointe ne rouille plus, même après plusieurs jours de séjour dans la solution. Une pile s'est constituée avec les 2 électrodes et l'eau de Javel, et celle-ci est lentement électrolysée. Des deux métaux, le plus électropositif est l'aluminium ; c'est donc lui qui passe à l'état d'ions ; par le fil extérieur, les électrons iront de l'aluminium vers le fer et c'est sur ce métal que se déchargeront les cations H^+ . Le milieu devien-

dra donc réducteur du côté du fer, oxydant du côté de l'aluminium, ce qui explique la protection assurée au fer contre la corrosion.

Des dispositifs basés sur cette propriété sont utilisés pour protéger contre la corrosion de l'eau de mer les hélices marines et même les coques de bateaux par l'emploi comme électrodes de protection de plaques d'aluminium, ou mieux de magnésium. Il s'agit encore dans ce cas d'une application des réactions d'oxydation anodique et de réduction cathodique.

Remarque — Dépôt anodique d'un métal :

Réalisant des argentures électrolytiques sur cuivre avec un bain de cyanure d'argent dissous dans la solution de cyanure de potassium, j'ai eu la surprise au cours d'une expérience, de voir le dépôt d'argent apparaître sur la lame anode. Pour aussi étonnant qu'il paraisse, le phénomène est bien connu et l'interprétation en est simple. Lorsque la différence de potentiel est établie (V petit), les anions complexes $[Ag^+ (CN^-)_2]$ se déplacent de la cathode vers l'anode ; du côté de la cathode, la concentration des ions argent libres est beaucoup trop faible et la d.d.p. cathode/solution trop petite pour que la réduction des ions argent et le dépôt du métal puissent se produire. Du côté de l'anode vont arriver par contre des ions complexes qui, déchargés, vont libérer des ions Ag^+ dont la concentration va de ce fait sensiblement augmenter, étant donnée la différence des potentiels normaux d'électrodes de l'argent et du cuivre, le potentiel auquel est porté l'anode de cuivre n'est pas suffisant pour s'opposer à la réaction de réduction des ions argent, devenus trop nombreux, par Cu : $2 Ag^+ + Cu \rightarrow Cu^{++} + 2 Ag$.

Dans ces conditions, c'est donc l'anode qui se recouvre du dépôt argent.

Si l'on augmente la d. d. p. entre les 2 électrodes, le dépôt d'argent se fera normalement sur la lame de cuivre cathode. Pour une d. d. p. intermédiaire, ce dépôt s'observe simultanément sur les 2 électrodes.

Je me suis efforcé de retrouver les conditions à réaliser pour obtenir le dépôt purement anodique de métal que j'avais observé fortuitement au cours d'une expérience ; les limites dans lesquelles on peut observer le phénomène se sont alors révélées assez serrées.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus dans les conditions suivantes :

Solution étendue de nitrate d'argent (de l'ordre de 1 gramme par litre).

Grand excès de solution de cyanure de potassium ajouté après redissolution du précipité de cyanure d'argent.

Récipient pour l'électrolyse : tube en U de diamètre 2 cm et de hauteur 15 cm (avec un tel tube les régions anodique et cathodique sont suffisamment séparées).

Différence de potentiel anode - cathode (réglée à l'aide d'un potentiomètre) : entre 0,1 et 0,2 volt.

Intensité du courant d'électrolyse : de l'ordre de 1 milliampère.

Les électrodes sont des lames de cuivre d'épaisseur 1 mm, de largeur 16 mm, de longueur 80 mm.

Un dépôt argenté brillant et très adhérent est alors obtenu uniquement sur l'anode, faisant contraste avec la couleur du cuivre gardée sur la partie de la lame non immergée dans la solution, la cathode conserve sans aucune modification la coloration initiale du cuivre rouge.

Je serais reconnaissant aux lecteurs du B.U.P. de toutes les indications qu'ils pourraient me communiquer sur des conditions différentes de réalisation de cette expérience et d'une façon générale sur les circonstances qui se prêtent le mieux à l'observation de dépôts anodiques de métaux.

J. LUNEAU.
(*Chaptal*)

QUELQUES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

Objet de la manipulation.

La manipulation a pour objet la mise en évidence de réactions entre quelques oxydants et réducteurs et l'identification des produits de ces réactions.

Mode opératoire.

Toutes les réactions se font dans des tubes à essais qui devront être très propres et rincés à l'eau distillée.

Noter les résultats des observations ; les interpréter. Ecrire les réactions chaque fois que cela est possible.

Conclusion.

Nous citerons ici 12 expériences parmi bien d'autres possibles.