



## Chemical Education at School

### Electrolyse de la malachite en solution: analyse qualitative avec des moyens simples de la vie quotidienne et détermination quantitative du cuivre

Klemens Koch\*, Thierry Chuard<sup>a</sup> et Beatrice Streit<sup>a</sup>

\*Correspondance: Dr. K. Koch, PHBern IS2, Département für Chemie und Biochemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern, E-mail: klemens.koch@phbern.ch

<sup>a</sup>PHBern IS1, Département für Chemie und Biochemie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

#### Introduction

La malachite, de composition chimique  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , est généralement assez bien connue parmi les élèves. Elle est beaucoup utilisée en bijouterie, pour de nombreux objets ornementaux et en litho thérapie (minéraux thérapie). Pour la réalisation de bijoux fantaisie, la malachite est fréquemment imitée par des matières plastiques.

La beauté des pierres de malachite n'apparaît souvent qu'après leur taille et leur polissage.<sup>[1]</sup> Se présentant souvent en motifs concentriques, les strates colorées aux tonalités variées (partiellement dépendant de l'angle d'observation : pléochroïsme) sont toujours fascinantes à observer (Fig. 1).



Fig. 1. Pierre de malachite taillée et polie<sup>[2]</sup>

Cet article décrit l'obtention du cuivre métallique contenu dans la malachite au moyen d'une électrolyse extrêmement simple. Cette méthode est en principe applicable de façon identique à tout autre minéral de cuivre (par exemple l'azurite).

Dans un premier temps, la malachite alcaline est dissoute dans de l'acide chlorhydrique:



La solution de chlorure de cuivre ainsi obtenue est ensuite électrolysée, ce qui conduit à la formation de cuivre métallique d'un côté (cathode) et à celle de chlore gazeux de l'autre côté (anode):



La particularité de cette expérience est la grande simplicité de l'appareillage utilisé pour l'électrolyse: une pile plate commune de 4,5 V, deux mines de crayons et deux câbles crocodiles suffisent! De plus, seules quelques adaptations minimales de cette procédure permettent une détermination quantitative (électrogravimétrie) du cuivre, laquelle est également décrite dans cet article.

#### Gisement de malachite

Les plus grosses roches de malachite ont été trouvées dans l'Oural. Certaines ont été utilisées pour la réalisation de grandes colonnes (parfois d'une seule pièce!) par exemple dans la cathédrale Saint Isaac de Saint-Petersbourg ou pour le Kremlin à Moscou.

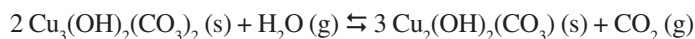
Il existe quelques gisements de malachite en Suisse mais les pierres pour la joaillerie proviennent aujourd'hui essentiellement d'Afrique (Congo, Namibie), d'Australie, de Chine et des Etats-Unis (Arizona). La malachite est un minéral secondaire formé principalement par décomposition de la chalcopirite  $\text{CuFeS}_2$  et elle est généralement associée à l'azurite  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  de couleur bleue ainsi qu'avec d'autres minéraux (paragenèse).<sup>[1]</sup>

#### Métallurgie préhistorique et actuelle de la malachite

Vers la fin de l'âge de pierre, la malachite fût, avec ses minéraux associés, le premier minéral utilisé par l'homme. Précédemment, on employait du cuivre natif, c'est-à-dire du cuivre présent naturellement sous forme élémentaire mais qui est plus rare. La hache de la momie des glaciers Ötzi, âgée de 5300 ans, est faite de cuivre natif provenant du land de Salzbourg en Autriche.<sup>[3,4]</sup> Aujourd'hui, les minerais de malachite sont extraits et fondus seulement en commun avec des minerais de cuivre primaires.

#### La malachite comme pigment

Jusqu'à l'époque baroque, autrement dit avant les colorants synthétiques, la malachite était le pigment vert probablement le plus répandu pour les fresques. Dans des conditions d'environnement normales, la malachite est stable au contraire de l'azurite qui, sous l'effet de l'humidité, se trouve en équilibre avec la malachite et le  $\text{CO}_2$ . C'est ainsi que des ciels bleus à l'origine peuvent devenir verts:<sup>[5]</sup>



#### La chimie de la malachite (dans l'enseignement)

Comme de nombreux autres composés du cuivre(II), la malachite montre une grande variété de réactions chimiques d'oxydoréduction et de formation de complexes. La stœchiométrie de ce sel contenant les anions hydroxyde et carbonate est en soi intéressante et présente des réactions acide-base simple à comprendre (par exemple sa dissolution dans l'acide). La malachite se transforme par thermolyse en oxyde de cuivre(II), lequel peut ensuite être réduit en cuivre élémentaire à l'aide de différents agents réducteurs, par exemple en simulant le procédé d'un haut-fourneau. Une pierre de malachite destinée à la bijouterie doit être polie de façon parfaitement lisse et ne doit pas entrer en contact avec de l'eau (en particulier si elle est acide). En effet, la poussière de malachite, les surfaces rêches ou les rayures sont à éviter, car elles favorisent la dissolution du cuivre, qui peut alors présenter un danger pour la santé. Ces quelques exemples montrent la grande variété de sujets d'étude possibles autour de la malachite et sa chimie.

Nous présenterons dans un article prochain d'autres aspects intéressants de la chimie de la malachite, par exemple sa synthèse et d'autres réactions de chimie métallurgique.

Avec la thermolyse, l'électrolyse est souvent choisie dans l'enseignement comme exemple typique de méthode d'analyse chimique de composés (décomposition), par opposition aux méthodes physiques de fractionnement (méthodes de séparation). Pour l'électrolyse, c'est pratiquement toujours la séparation de l'eau en ses éléments qui est expliquée. L'électrolyse du chlorure de cuivre en solution, présentée dans cette expérience, est une alternative particulièrement bien adaptée pour l'enseignement: les éléments chimiques formés sont observables rapidement (quelques secondes) et sont reconnus directement par les élèves sans effectuer de tests d'identification. L'odeur de piscine typique du chlore (réaction à l'anode) et l'éclat métallique rouge clair du cuivre (réaction à la cathode) sont en effet connus de tous:

Réaction à l'anode:  $2 \text{Cl}^- (\text{aq}) \text{®} \text{Cl}_2 (\text{g}) + 2 \text{e}^-$

Réaction à la cathode:  $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \text{®} \text{Cu} (\text{s})$

L'explication de l'électrolyse en début d'enseignement est simplifiée si pour cette réaction le chlorure de cuivre est dissous directement en lieu et place de la malachite.

L'électrolyse quantitative demande plus de temps et un travail soigné; elle est donc plus adaptée à des élèves avancés, par exemple pour le thème de la stœchiométrie.

## Procédure

### Sécurité

Respecter les indications générales de sécurité concernant les manipulations au laboratoire de chimie.<sup>[6]</sup>

Remarques particulières concernant cette expérience:

- L'électrolyse quantitative est relativement longue (env. 50 minutes). Afin d'évacuer le chlore formé durant la réaction qui a une forte odeur et est toxique, il est recommandé d'effectuer cette expérience sous une hotte.
- A la fin de l'expérience, les solutions contenant du cuivre sont collectées dans le bidon destiné aux déchets contenant des métaux lourds.

### Matériel / produits chimiques

Les pierres de malachite peuvent être obtenues à prix raisonnable dans les magasins spécialisés en minéraux. Une pierre de malachite (env. 50 g, CHF 8.-) a tout d'abord été concassée (marteau) puis réduite en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon (afin que la dissolution soit plus rapide).

Des mines de crayons communes de marque Caran d'Ache® (2 mm, dureté H ou B) ont été utilisées. Des mines de toute autre marque devraient bien convenir également. Des essais effectués avec des mines plus molles (dureté 3B) ou plus dures (dureté 4H) n'ont pas montré d'importantes différences, même si les mines de type 3B conduisent mieux le courant, ce qui permet une élec-

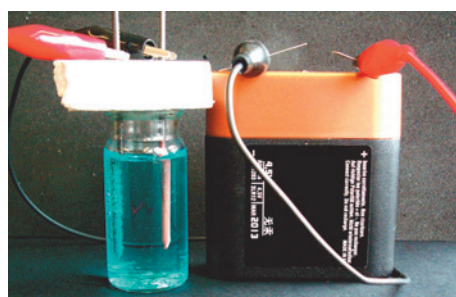


Fig. 2. Photo du montage pour l'électrolyse de la solution de malachite.

trolyse plus courte (env. 10 minutes de moins). Les mines plus molles contiennent plus de graphite (conduit le courant) et les plus dures contiennent plus d'argile (augmente la résistance).

### Réalisation qualitative de l'expérience

Une pointe de spatule de malachite en poudre est placée dans un pilulier (ou dans un petit béccher de forme haute). L'échantillon est dissous avec de l'acide chlorhydrique HCl dilué (~ 1M). Le pilulier est ensuite rempli jusqu'aux deux tiers avec de l'eau dé-ionisée. Deux mines de crayons sont placées dans la solution de cuivre, maintenues par un „couvercle“ en polystyrène (Fig. 2). Les mines sont ensuite connectées aux deux pôles d'une pile plate de 4,5 V (3LR12) à l'aide de câbles crocodiles. Après quelques secondes déjà les réactions à l'anode (formation de chlore) et à la cathode (formation de cuivre métallique) peuvent être observées. En interrompant l'électrolyse brièvement, il est possible de déconnecter les câbles de la pile et de les reconnecter à un électromoteur de faible consommation (moteur solaire, disponible par exemple chez Conrad® Elektronikhandel ou dans les commerces spécialisés pour l'enseignement). Le moteur fonctionne grâce à cette „pile chargée“ pendant quelques secondes, voire jusqu'à une minute. Ceci montre la réversibilité de la réaction et le principe de charge et de décharge d'une pile.

### Réalisation quantitative de l'expérience (électrogravimétrie)

Afin que l'électrogravimétrie du cuivre à l'aide de mines de crayons et d'une pile soit réalisable dans un temps raisonnable (≤1 heure) et une exactitude suffisante (env. 5%), il est nécessaire d'adapter la procédure simple décrite ci-dessus.

Solution de chlorure de cuivre: 3,50 g de malachite en poudre sont placés dans un erlenmeyer et totalement dissous avec 80 ml d'HCl aq. 1M. La solution est ensuite transvasée dans un ballon jaugé de 100 ml. L'erlenmeyer est rincé 2 fois avec 5 ml d'eau dé-ionisée (qui sont aussi placés dans le ballon jaugé). La solution dans le ballon jaugé est finalement diluée à 100 ml exactement et bien mélangée.

Afin que le contact avec les câbles crocodiles d'une part et avec la solution d'autre part soit optimal, la surface de la mine de crayon qui va être utilisée comme cathode est très légèrement polie avec une lime fine ou du papier de verre (les mines de crayons ont une fine couche sur la surface). La mine de crayon est ensuite placée dans un tube à essai propre et la masse totale (mine + tube à essai) est déterminée avec une balance de précision (sensibilité ≤ ±0,01 g).

10 ml de la solution de chlorure de cuivre sont pipetés et placés dans un pilulier de 15 ml environ (Fig. 3).

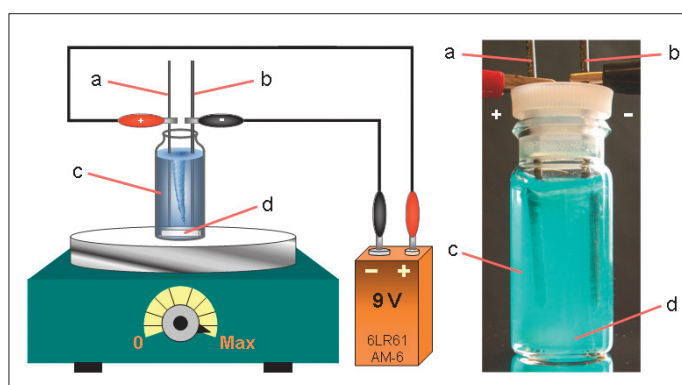


Fig. 3. Montage schématique (gauche) et photo (droite) pour l'électrolyse quantitative de la solution de malachite. Mines de crayon: anode (a), cathode (b), solution de malachite (c) et barreau magnétique (d).

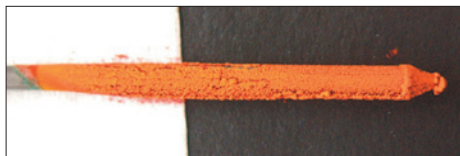


Fig. 4. Mine de crayon sèche couverte du cuivre (env. 200 mg) obtenu par électrolyse.

Un barreau magnétique presque aussi long que le diamètre interne du pilulier est placé dans ce dernier (de sorte que toute la solution puisse être agitée fortement et de façon homogène durant l'électrolyse). Le pilulier est rempli à 90% avec de l'eau désionisée.

A l'aide d'une mine de crayon très chaude (capable de fondre la matière plastique), deux trous aussi éloignés l'un de l'autre que possible sont réalisés dans le bouchon. Les deux mines de crayon destinées à l'électrolyse sont passées dans ces trous et positionnées parallèlement dans la solution aussi bas que possible (env. 2 mm au-dessus du barreau magnétique). Les deux câbles crocodiles sont connectés chacun à l'une des mines. Le pilulier est placé bien au centre de l'agitateur magnétique: la vitesse de rotation du barreau magnétique doit être aussi élevée que possible mais sans toucher les électrodes ni aucun soubresaut. Pour débiter l'électrolyse, les câbles crocodiles sont connectés aux deux pôles d'une pile carrée de 9V (6LR61/AM-6): la cathode avec le pôle négatif (–) et l'anode avec le pôle positif (+) de la pile. La pile doit être neuve afin que l'électrolyse se déroule complètement en moins d'une heure. Les piles utilisées dans nos essais avaient une tension au repos de 9,55 V avant l'expérience et d'env. 7,5 V après (mesurée directement à la fin de l'électrolyse). Lorsque l'électrolyse est terminée (la solution ne doit montrer plus aucune coloration bleue), la pile est déconnectée avant que l'agitation magnétique soit arrêtée. **Afin d'éviter toute perte de cuivre métallique, la mine doit être maintenant isolée très précautionneusement.** Le bouchon est d'abord soulevé, puis le câble crocodile déconnecté et finalement la mine sortie du bouchon en la poussant vers le bas. La mine est plongée délicatement dans l'acétone env. 10 secondes puis placée dans le tube à essai avec lequel la tare avait été déterminée. Le tube à essai contenant la mine est placé à l'étuve jusqu'à ce que la masse soit constante (env. 2 heures à 80 °C). Le dépôt de cuivre sur la mine sèche est bien visible (Fig. 4).

La masse théorique calculée de cuivre contenue dans l'échantillon de malachite ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 221,1 g/mol) est de 0,201 g. L'expérience a été répétée dix fois, donnant une masse moyenne expérimentale de 0,198 g (soit une exactitude de –1,5 %) avec une reproductibilité de  $\pm 0,004$  g autour de cette moyenne.

A signaler que pour quelques essais, l'anode s'est brisée durant l'électrolyse; il s'agissait de mines qui avaient été utilisées déjà plusieurs fois comme anode et qui étaient probablement corrodées par la formation de chlore à cette électrode.

Les mines peuvent être réutilisées en éliminant le cuivre par ponçage ou par dissolution dans une solution d'acide nitrique 30% (ensuite rincer et sécher).

## Conclusion

La malachite est une jolie pierre semi-précieuse bien connue qui peut être obtenue facilement et à prix raisonnable dans les magasins spécialisés en minéraux. En la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, une solution de chlorure de cuivre est obtenue, dont l'électrolyse peut être présentée à différents stades de l'enseignement de la chimie. Mieux encore, elle peut être utilisée à plusieurs reprises au cours de l'enseignement et à chaque fois expliquée plus en profondeur: l'analyse chimique de composés, la stœchiométrie (dosage du cuivre par gravimétrie ou calculs ampérométriques), les éléments et leurs propriétés, la structure des composés ioniques, les réactions redox (électrolyse, cellules galvaniques, piles rechargeables), etc. sont autant de possibilités de placer cette expérience dans l'enseignement.

L'électrolyse présentée ici est d'une part très facile à réaliser par les étudiant(e)s avec du matériel simple de la vie quotidienne et d'autre part elle s'intègre à de nombreux sujets des plans d'étude en chimie.

- [1] <http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Malachit> (1.2.2010)
- [2] <http://skywalker.cochise.edu/wellerr/minbis/malachite/malachite14.htm> (8.2.2010)
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kupfersteinzeit> (4.2.2010)
- [4] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ötzi> (4.2.2010)
- [5] G. Menschel, E. Usdowsk, *Contributions to Mineralogy and Petrology* **1975**, 49, 141.
- [6] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Sécurité\\_en\\_laboratoire](http://fr.wikipedia.org/wiki/Sécurité_en_laboratoire). (4.2.2010)