

## TP : Électrochimie et courbes intensité - potentiel.

Le diagramme  $E - pH$  permet de faire des prévisions thermodynamiques pour savoir si une réaction est possible ou non. Toutefois, cette prévision peut s'avérer insuffisante car bien que la possibilité d'un processus soit démontrée sur le plan thermodynamique, le constat expérimental peut laisser penser le contraire. En effet, si la Thermodynamique prévoit, la cinétique commande. Un processus possible peut s'avérer extrêmement lent. C'est le rôle des courbes intensité-potentiel de nous apporter des informations sur la cinétique de la réaction rédox étudiée. Lorsque l'on veut réaliser une réaction réaction rédox inverse au sens spontané prévu par la Thermodynamique, on utilise un générateur électrique dans un processus d'électrolyse ou de recharge d'un accumulateur ou encore de transport de matière comme nous allons le voir pour le cuivre dans la première expérience réalisée.

### 1 Objectifs

Il s'agit tout d'abord de réaliser une opération de transport de cuivre d'une anode à une cathode. Ensuite, on effectuera le tracé de la courbe intensité-potentiel de plusieurs couple rédox. Nous verrons les couples de l'eau  $H^+/H_{2gaz}$  et  $O_{2gaz}/H_2O$ , le couple du cuivre  $Cu^{2+}/Cu_s$  ainsi qu'un couple particulier. Ce couple est un peu particulier puisqu'il est constitué des ions ferricyanure et ferrocyanure  $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ . Ces ions sont des complexes constitués par association d'ions  $Fe^{3+}$  ou  $Fe^{2+}$  et de 6 ions cyanures  $CN^-$ .

### 2 Matériel

#### 2.1 Transport du cuivre

Une partie du dispositif expérimental est présenté sur la photographie de la figure 1.

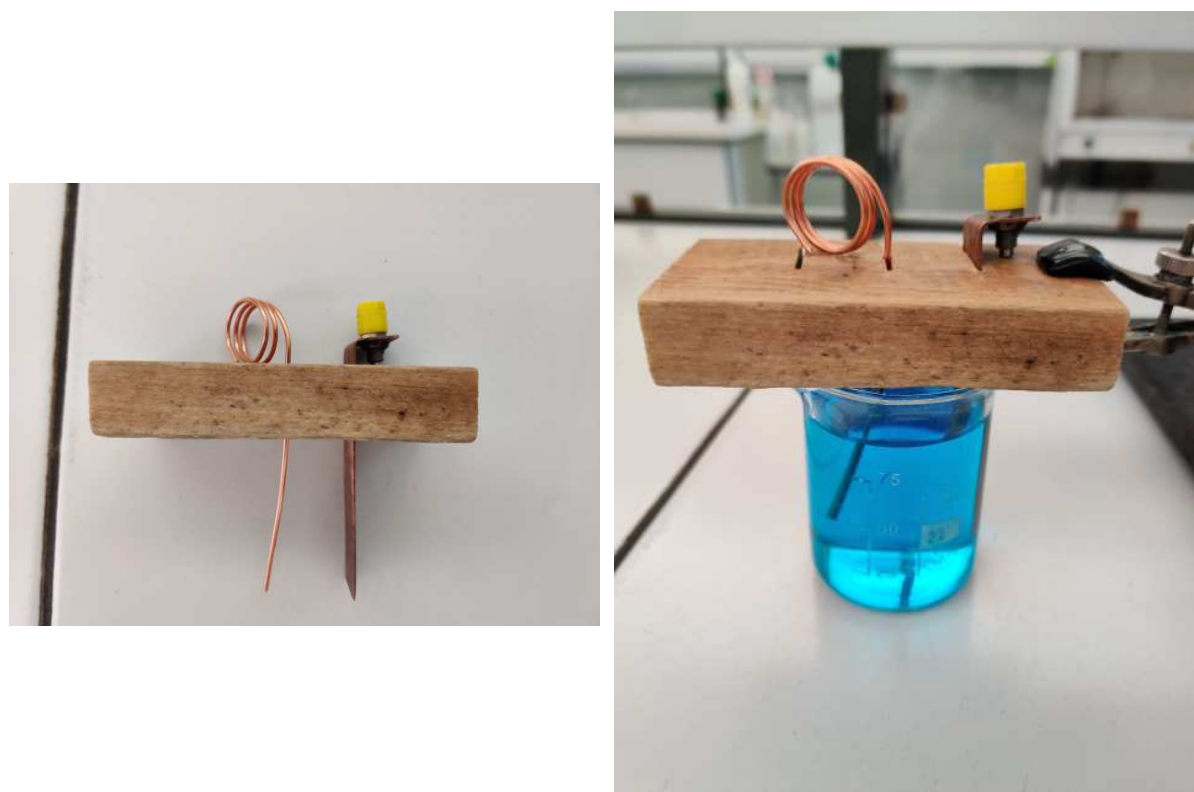


FIGURE 1 – Le fil de cuivre, la plaque de cuivre et la solution de sulfate de cuivre acidifiée

On peut y voir le bécher contenant la solution aqueuse dans laquelle se trouvent la solution  $Cu^{2+} + SO_4^{2-}$  de concentration  $0,4 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  acidifiée par de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On voit aussi le fil de cuivre qui sera placé à l'anode et la plaque de cuivre qui constituera la cathode.

Sur la photographie de la figure 2, on voit l'ensemble du dispositif avec en particulier le générateur utilisé. Celui-ci sera réglé de telle sorte qu'il fonctionne en régulation d'intensité à une valeur d'intensité telle que  $I \simeq 1 \text{ A}$ . Pendant une durée  $\Delta t$  de l'ordre de la dizaine de minutes, on fera passer un courant dans la solution. L'objectif est de transporter du cuivre de l'anode à la cathode. Ici, le fil de cuivre représente un échantillon de cuivre moins pur que la plaque de cuivre à la cathode. La régulation autour d'un ampère peut poser des problèmes si le fil est trop mince, on pourra alors changer de fil ou bien régler l'intensité à une valeur  $I \simeq 0,5 \text{ A}$ .

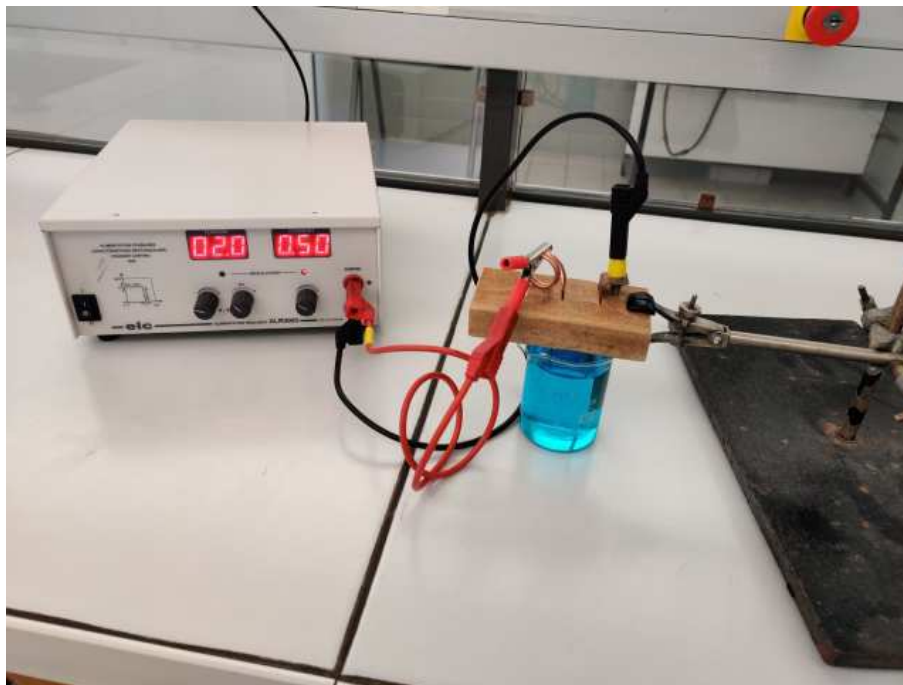


FIGURE 2 – Le dispositif expérimental destiné au transport de cuivre et à sa purification

## 2.2 Courbe intensité-potentiel

### 2.2.1 Montage expérimental à trois électrodes

Le montage décrit à la figure 3 permet en principe d'effectuer la mesure simultanée du potentiel d'une électrode dite de travail  $E$  et de l'intensité qui circule  $i$  pour effectuer le tracé de la courbe intensité-potentiel  $i = f(E)$ . Dans ce montage, on utilise la sortie SA1 de la carte Sysam SP5 comme générateur de tension réglable délivrant une tension  $U$ . On ne fixe pas directement le potentiel  $E$  de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. L'électrode de référence est l'électrode ( $\text{Ag}/\text{AgCl}_s$ ) de potentiel  $V_{ER} = E_{ref} = 0,21 \text{ V}$ .

La photographie de la figure 4 montre le dispositif expérimental à trois électrodes. Il sera complété par le dispositif de mesure de la tension  $U$  et de l'intensité  $i$ . L'électrode permettant la mesure est celle possédant une extrémité en platine qui, en tant que métal inerte, servira de surface de transfert d'électrons pour le couple étudié. L'électrode auxiliaire, encore appelée contre-électrode, est constituée d'un cylindre de carbone, elle permet de fermer le circuit électrique dans lequel circule l'intensité  $i$  objet de la mesure. Comme on ne peut mesurer que des différences de potentiel, on utilise une électrode de référence pour obtenir la mesure du potentiel  $E$  du couple rédox. L'électrode de référence au calomel ou au sulfate mercurieux ne sera pas plongée directement dans la solution du couple rédox car ces ions en présence pourraient diffuser à l'intérieur de cette électrode ce qui est très ennuyeux pour sa conservation. On utilise un pont salin et une solution adaptée à l'électrode pour assurer le contact électrique de l'électrode de référence avec le milieu que l'on étudie tout en la préservant.

### 2.3 Mesure de $U$ et de $i$

Il n'est pas si facile qu'on pourrait le penser de mesurer  $U$  et  $i$  et de maîtriser les phénomènes qui se produisent à la surface des électrodes tant ces phénomènes sont relativement complexes. L'appareil normalement utilisé pour effectuer ces mesures dans de bonnes conditions s'appelle un potentiostat. C'est un appareil très coûteux puisque son prix est de l'ordre de 10 000 €. Pour le remplacer à un coût moindre, on utilise la carte d'acquisition SYSAM SP5. Comme cette carte ne mesure que des tensions, il va être nécessaire de former une

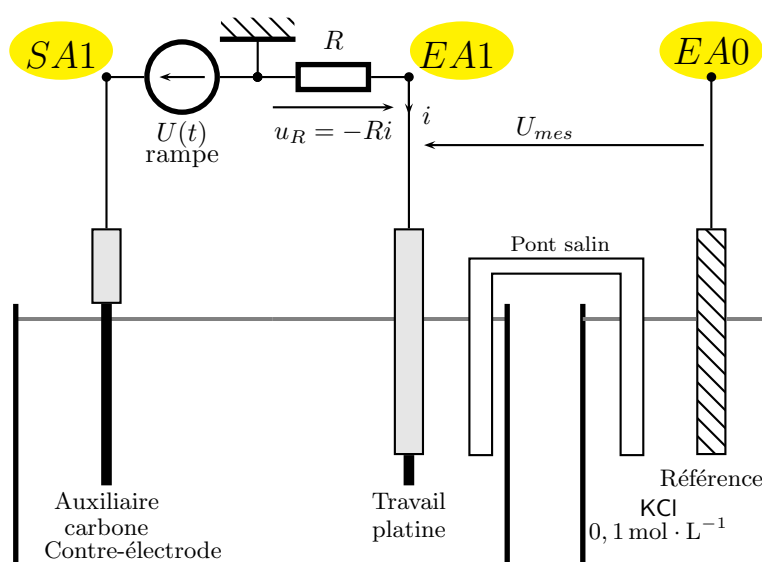


FIGURE 3 – Montage électrique de TP

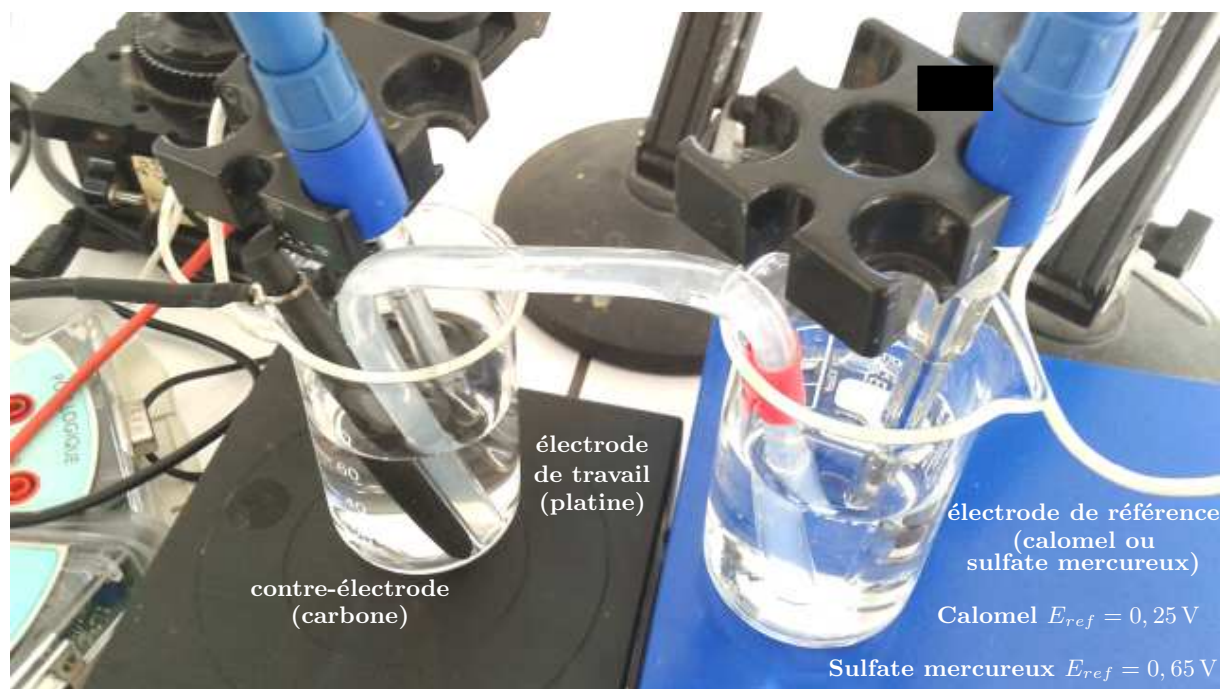


FIGURE 4 – Montage à trois électrodes

tension image de l'intensité. Pour cela, on utilise une résistance électrique  $R = 50 \Omega$  et on utilise la tension électrique à ses bornes  $u_R = -Ri$  puisqu'il faut respecter le sens de la convention d'orientation des courants pour l'électrode. On peut voir le montage réalisé sur la photographie de la figure 5.

Afin de comprendre les branchements à réaliser pour l'enregistrement de la courbe  $i = f(E)$ , il faut se reporter au schéma de la figure 3 où l'on peut voir les entrées de la carte d'acquisition que l'on utilise ainsi que la sortie SA1. Cette sortie va produire une tension variable comme un générateur le ferait, cela va permettre de faire varier le potentiel  $E$  de l'électrode de travail et ainsi de faire évoluer l'intensité  $i$  liée aux processus rédox du couple étudié ici.

On peut voir, sur le schéma de la figure 3, la sortie SA1 reliée à la contre-électrode. On va programmer une évolution de la tension fournie  $U(t)$  sous forme d'une rampe relativement lente. La tension enregistrée sur la voie EA1 est mesurée par rapport à la masse de la carte d'acquisition. On a donc bien une tension  $u_R = -Ri$ . L'intensité  $i$  est orientée sur l'électrode de travail pour respecter le fait que  $i > 0$  lorsque l'on a un courant

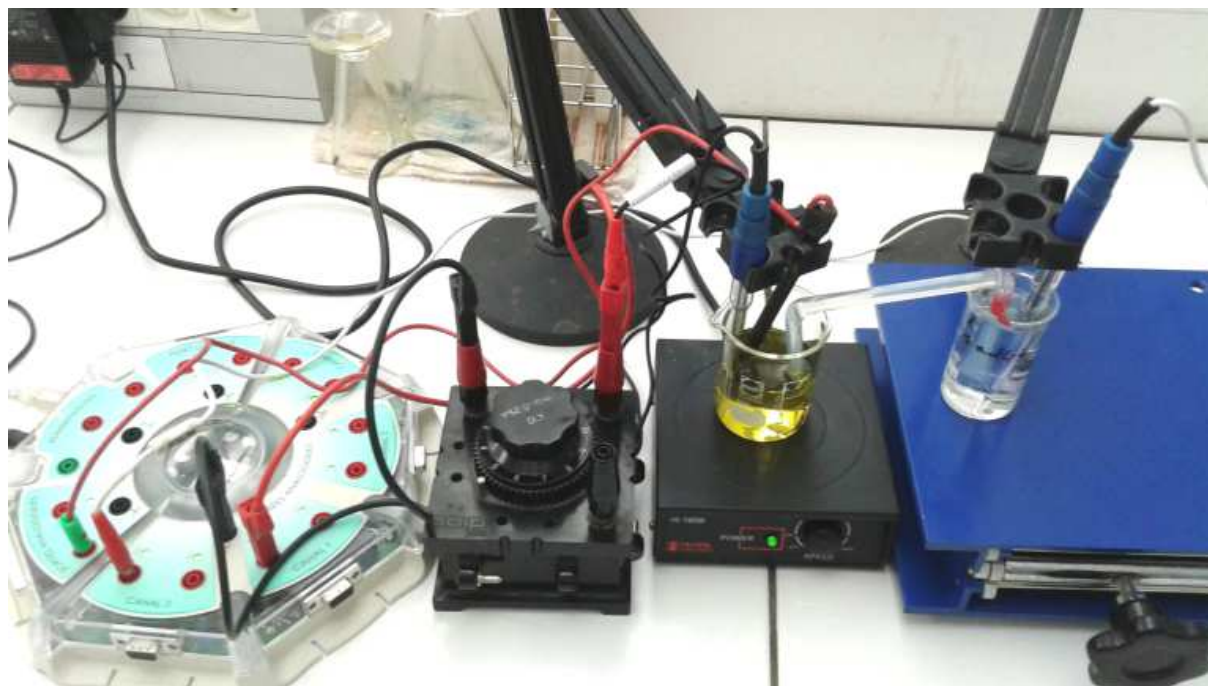


FIGURE 5 – Montage électronique utilisant la carte SYSAM SP5

anodique, c'est-à-dire une oxydation.

Le potentiel  $E$  de l'électrode passe lui aussi par l'acquisition de la tension  $EA1$  mais il faut encore faire le lien avec l'électrode de référence. On va faire apparaître  $V_{\text{masse}}$  pour bien comprendre l'expression du potentiel d'électrode  $E$ . On a  $EA1 = E - V_{\text{masse}}$  et en même temps  $EA0 = E_{\text{ref}} - V_{\text{masse}}$ . On en déduit que  $V_{\text{masse}} = E_{\text{ref}} - EA0$ . En remplaçant dans l'expression faisant intervenir  $E$ , on arrive à :

$$E = E_{\text{ref}} + EA1 - EA0$$

### 3 Aspects théoriques

#### 3.1 Transport du cuivre

Nous nous intéressons au transport du cuivre depuis le fil sur la plaque (de l'anode à la cathode). On considère donc le couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_s$  de potentiel standard  $E^\circ = 0,34 \text{ V}$  en solution aqueuse.

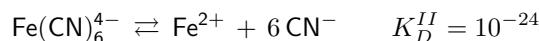
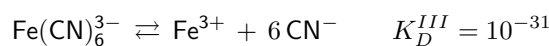
1. Faire un schéma du bécher et des électrodes avec leur branchement aux pôles  $\oplus$  et  $\ominus$  du générateur. Écrire les demi-équations électroniques attendues à chacune des électrodes dont on précisera les noms.
2. Pour une durée  $\Delta t$  de fonctionnement avec une intensité  $I$  réglée, déterminer l'expression littérale de la masse  $m_{\text{Cu}}^{\text{tr}}$  de cuivre transportée.
3. Quels processus rédox parasites peuvent-ils se produire simultanément sur les électrodes ? On précise que l'on ne considérera pas les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 3.2 Courbe intensité-potentiel

On travaille avec une solution contenant, entre autres, des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  à la même concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4. Donner l'allure de la courbe intensité-potentiel d'un couple rédox rapide en prenant en compte le rôle de l'eau qui sert de solvant. Préciser les différents phénomènes se produisant en fonction de la position sur la courbe.
5. Donner l'allure de la courbe intensité-potentiel d'un couple rédox lent toujours en prenant en compte le rôle de l'eau qui sert de solvant. Préciser les différents phénomènes se produisant en fonction de la position sur la courbe.

On s'intéresse aux couples rédox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  et à son potentiel standard  $E_2^\circ$ . Les ions complexes de ce couple se dissocient selon :



6. Écrire les deux expressions des constantes d'équilibre  $K_D^{II}$  et  $K_D^{III}$ .

7. Écrire la demi-équation électronique du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  de potentiel standard  $E_1^\circ = 0,77 \text{ V}$ . Écrire l'expression du potentiel  $E$  en utilisant la loi de NERNST.

8. Écrire la loi de NERNST pour le couple rédox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

9. Utiliser l'unicité du potentiel à l'équilibre pour obtenir une relation entre  $E_1^\circ$ ,  $E_2^\circ$ ,  $K_D^{II}$  et  $K_D^{III}$ . Montrer que le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  est  $E_2^\circ = 0,35 \text{ V}$ .

10. Montrer qu'en considérant la solution comme idéale, c'est-à-dire en utilisant la loi de NERNST habituelle, le potentiel d'équilibre est :  $E_{eq}^{\text{idéal}} = E^\circ = 0,35 \text{ V}$ .

En réalité, les solutions ont des concentrations suffisamment élevées en les différents solutés pour que la loi des solutions idéales où l'activité ( $A_i$ ) s'identifie à la concentration ne soit plus valable. En fait, on doit tenir compte du coefficient d'activité  $\gamma_i$  défini de telle sorte que pour un ion  $A_i^{z_i}$  de charge formelle  $z_i$ , l'activité est telle que :

$$(A_i) = \gamma_i \frac{[A_i]}{C^\circ}$$

Dans une solution idéale, on observe que  $\gamma_i = 1 \forall i$ .

Il existe différents modèles qui relient le coefficient d'activité  $\gamma_i$  à l'environnement dans lequel l'ion se trouve. Nous retiendrons le modèle simplifié issu de la théorie de DEBYE-HÜCKEL qui donne l'expression de  $\gamma_i$  par la loi suivante :

$$\log \gamma_i = - \frac{0,5 z_i^2}{\sqrt{\frac{C^\circ}{I} + 1}}$$

où  $I$  est la force ionique du milieu où évolue l'ion et  $C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la concentration référence. La force ionique est donnée par la formule :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 [A_i]$$

11. Montrer que, pour la solution mélange d'ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  de concentration  $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la force ionique est  $I = 1,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On précise que ce sont les cations  $\text{K}^+$  qui accompagnent les anions en solution.

12. Montrer qu'en tenant compte des coefficients d'activité  $\gamma_3$  des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et  $\gamma_4$  des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , le potentiel d'équilibre réel est donné par :

$$E_{eq}^{\text{réel}} = E^\circ + 0,06 (\log \gamma_3 - \log \gamma_4)$$

13. Montrer que le potentiel d'équilibre réel est alors  $E_{eq}^{\text{réel}} = 0,47 \text{ V}$ .

## 4 Expériences

### 4.1 Consignes

Lors de vos activités expérimentales en TP, vous devrez systématiquement :

- \* Élaborer un protocole et m'appeler pour que je le valide.
- \* Mettre en œuvre ce protocole et m'appeler pour que j'évalue vos activités.
- \* Communiquer les résultats dans le compte rendu sous forme de descriptions, de tableaux de mesures, de graphiques...



- \* Valider les résultats en comparant les développements théoriques et les résultats expérimentaux en ayant le souci permanent de présenter de façon rigoureuse les résultats avec leur incertitude.
- \* Remettre en fin de séance votre compte-rendu.

Vous serez évalué sur l'ensemble de ces exigences.

## 4.2 Transport du cuivre

14. Mesurer, avec précaution, sur une balance de précision au milligramme la masse du fil et de la plaque de cuivre.

15. Réaliser le montage expérimental permettant de réaliser l'expérience avec une agitation modérée.

16. Réaliser sous une intensité réglée  $I \simeq 1,0 \text{ A}$  une expérience d'une durée  $\Delta t = 10 \text{ min}$ .

17. Une fois l'expérience terminée, retirer le fil de cuivre et la plaque, les sécher avec le sèche-cheveux et mesurer à nouveau leur masse avec la balance de précision.

18. Vérifier que la variation de masse correspond au calcul effectué dans la partie théorique. On se souciera des incertitudes.

## 4.3 Courbe intensité-potentiel

19. Identifier clairement les différentes électrodes mises à votre disposition ainsi que les solutions disponibles. On doit trouver une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , la solution de sulfate de cuivre acidifiée utilisée dans la première expérience et une solution de ferrocyanure-ferricyanure à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette solution bien que portant un nom évocateur n'est ni plus dangereuse, ni moins dangereuse que les solutions que l'on manipule habituellement. On prendra les précautions habituelles.

20. Réaliser le montage électrique tel qu'il est visible sur la photographie de la figure 5 et tel qu'il est décrit à la figure 3.

21. Préparer le logiciel *Latis Pro* afin de déclarer actives les voies *EA0* et *EA1*. On utilisera une acquisition sur une durée de 100 s avec 1000 points d'acquisition. Programmer la sortie *SA1* en rampe (attention, il faut décocher l'option GBF activée par défaut dans le logiciel). La rampe sera unique et constituée par une évolution linéaire décroissante de tension allant de  $+5 \text{ V}$  à  $-5 \text{ V}$ .

22. Programmer, dans la feuille de calcul, les deux formules suivantes après avoir identifié l'électrode de référence utilisée :

$$i = -EA1/50 \quad \text{et} \quad E = E_{ref} + EA1 - EA0$$

On lancera l'acquisition dans les différents cas ci-dessous. Lorsque l'on réalisera le graphique  $i = f(E)$ , il est préférable de ne pas relier les points de mesure. Il faudra sans doute aller dans le tableur supprimer le ou les premiers points de mesure qui est (sont), en général, absurde(s). Chaque courbe obtenue sera imprimée, annotée, commentée. Sur chaque courbe, on repérera le potentiel d'équilibre de chaque couple rédox en comparant avec la valeur théorique, les processus rédox se produisant sur les différentes parties de la courbe, les paliers, les murs liés au solvant...

23. Réaliser les courbes intensité-potentiels suivantes :

- Solution de sulfate de cuivre  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  acidifiée avec comme électrode de travail le fil de cuivre sans agitation.
- Solution de sulfate de cuivre  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$   $0,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  acidifiée avec comme électrode de travail le fil de cuivre avec agitation.
- Solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec comme électrode de travail le fil de platine sans agitation.
- Solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec comme électrode de travail le fil de platine avec agitation.
- Solution ferrocyanure-ferricyanure avec comme électrode de travail le fil de platine sans agitation.
- Solution ferrocyanure-ferricyanure avec comme électrode de travail le fil de platine avec agitation.

## 5 Sécurité

### 5.1 Solution d'acide sulfurique

Cette solution contient des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

#### 5.1.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 6.

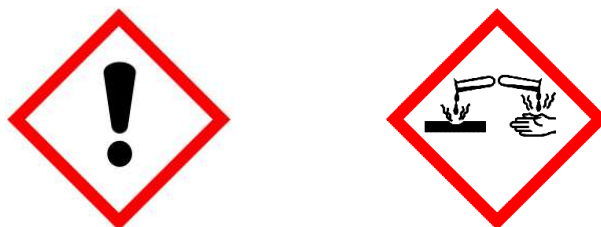


FIGURE 6 – Pictogrammes de l'acide sulfurique  $2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

#### 5.1.2 Phrases H

- H314 : Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions oculaires
- H335 : Peut irriter les voies respiratoires.
- EUH 014 : Réagit violemment au contact de l'eau.

#### 5.1.3 Phrases P

- P280 : Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage
- P301+P330+P331 : En cas d'ingestion : rincer la bouche. Ne pas faire vomir.
- P303+P361+P353 : En cas de contact avec la peau (ou les cheveux) : enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau ou se doucher.
- P305+P351+P338 : En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
- P310 : Appeler immédiatement un centre antipoison ou un médecin

### 5.2 Solution de sulfate de cuivre

#### 5.2.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 7.

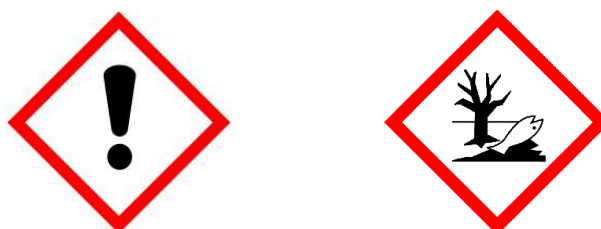


FIGURE 7 – Pictogramme de  $\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  - sulfate de cuivre

### 5.2.2 Phrases H

- H302 : Nocif en cas d'ingestion
- H319 : Provoque une sévère irritation des yeux
- H315 : Provoque une irritation cutanée
- H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

### 5.2.3 Phrases P

- P273 : Éviter le rejet dans l'environnement
- P280 – Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage
- P305+P351+P338 : En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer

## 5.3 Solution ferricyanure - ferrocyanure

### 5.3.1 Pictogrammes de sécurité

Voir la figure 8.

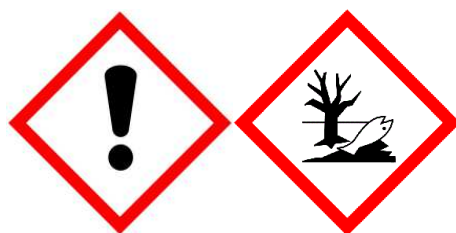


FIGURE 8 – Pictogramme de  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_2$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$  - ferrocyanure et ferricyanure

### 5.3.2 Phrases H

- H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

### 5.3.3 Phrases P

- P273 : Éviter le rejet dans l'environnement