

# TP DE CHIMIE N°13 : Courbes courant-potentiel Éléments de correction

## PARTIE I

Avec les valeurs proposées dans le texte, on détermine :

$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.31 \text{ V}$  et  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) > -0.06 \text{ V}$  quelle que soit la solution.

La réaction  $\text{Pb}(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+ = \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$  devrait donc se faire dans le sens direct et l'on devrait observer expérimentalement un dégagement gazeux.

Aucune des trois solutions d'acide chlorhydrique proposées ( $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ne donne de réaction : il y a donc un blocage cinétique.

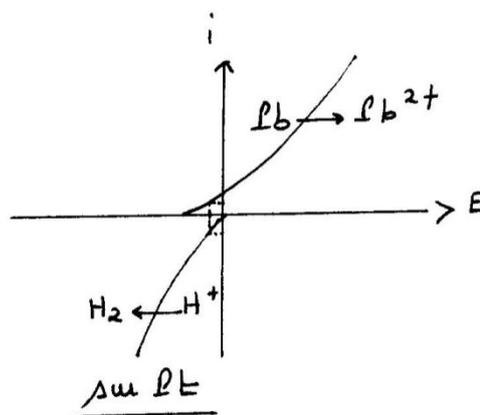
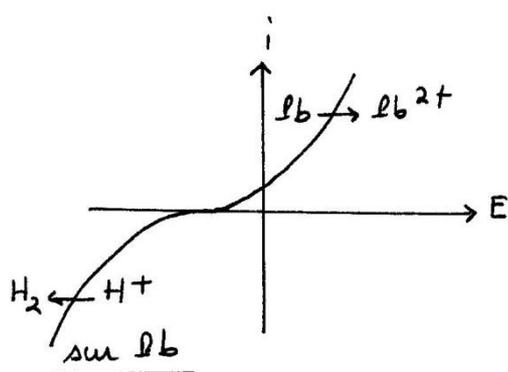
Lorsqu'on touche la plaque de plomb immergée dans la solution d'acide chlorhydrique avec un fil de platine, on observe un dégagement gazeux **sur le fil de platine** quelle que soit la solution.

La surtension cathodique pour le système  $\text{H}^+/\text{H}_2$  a donc changé :

Sur Pt elle est quasiment nulle alors qu'elle est importante (au moins  $-0.3 \text{ V}$  sur Pb).

Ce qui précède est traduit graphiquement sur les courbes  $i$ - $E$  ci-dessous.

Allure des courbes  $i$ - $E$  :



## PARTIE II

On note dans la suite :  $U = E(\text{électrode de travail}) - E(\text{électrode de référence}) = E_{\text{ET}} - E_{\text{ref}}$

### 1) Etude préliminaire

1.1) Schéma du montage à 3 électrodes : voir cours

1.2) Les espèces électroactives dans la solution sont donc les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ . Les processus observables sur une électrode de platine sont :

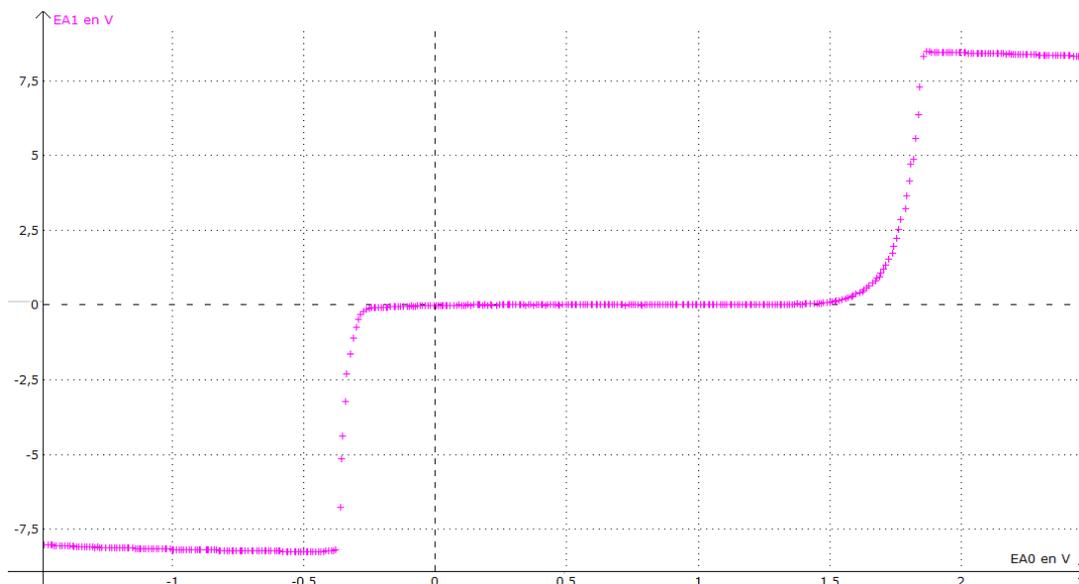
- en réduction :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$
- en oxydation :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

## 2) Obtention de la courbe i-E pour une solution d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ à $1\text{mol.L}^{-1}$ avec une électrode de travail en platine

Dans le bécher au fur et à mesure du tracé des courbes i-E (balayage de -1,5 V à 2,5V) : formation de **bulles** à la surface de l'électrode de travail et de la contre-électrode puis **arrêt** de la formation de bulles puis reprise de la formation de **bulles**. Compte-tenu des valeurs extrêmes des potentiels lors du balayage, il y a électrolyse partielle de la solution et formation de dihydrogène et de dioxygène.

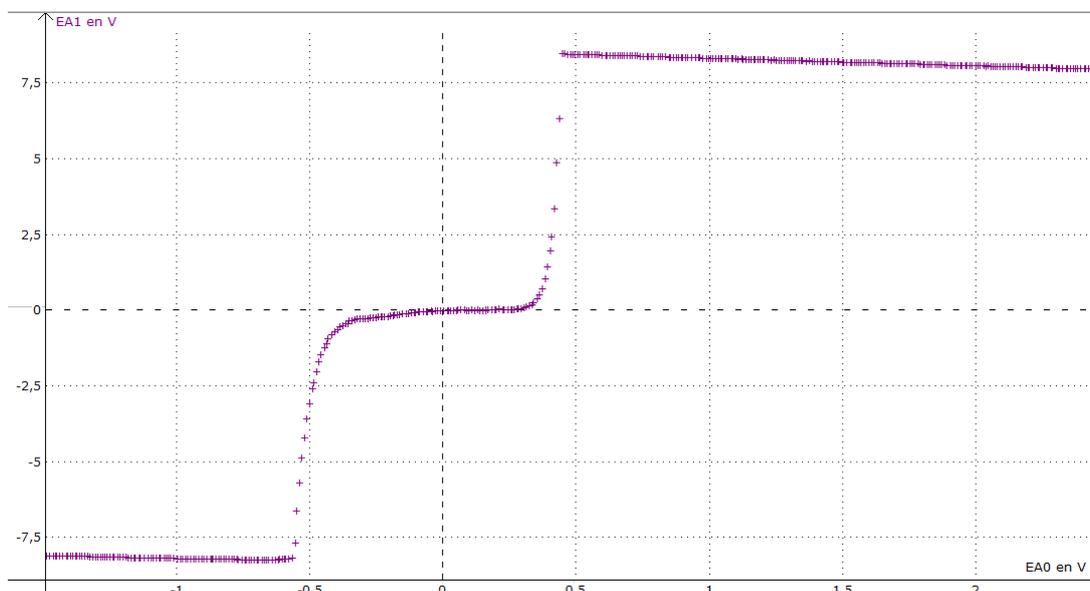
Résultat expérimental : Nous avons fait un balayage de -1,5 V à 2,5V

En ordonnée 1V correspond à 1mA ;  $E_{a0}$  correspond à  $U = E_{ET} - E_{ref}$



## 3) Obtention de la courbe i-E pour une solution d'acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ à $1\text{mol.L}^{-1}$ avec une électrode de travail en argent

Dans le bécher au fur et à mesure du tracé des courbes i-E (balayage de -1,0 V à 2,5V) : formation de **bulles** à la surface de l'électrode de travail et de la contre-électrode puis **arrêt** de la formation de bulles puis formation d'un **précipité blanc** ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ).



#### 4) Interprétation des courbes i-E

Expérience II.2 : - en réduction :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$   
- en oxydation :  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ .

Expérience II.3 : - en réduction :  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$   
- en oxydation :  $\text{Ag}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

Réduction : Le même processus est observé dans les deux cas mais **la surtension cathodique pour  $\text{H}^+/\text{H}_2$  dépend du métal constituant l'électrode de travail.**

- La surtension cathodique pour  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est faible sur Pt : On obtient une intensité  $i_c$  décelable dès que  $U < -0,27\text{V}$  soit  $E < -0,03\text{V}$  ce qui est très proche de  $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$  (calculé avec la relation de Nernst pour  $\text{pH} = 0$  et  $p(\text{H}_2) = 1\text{ bar}$ ). De plus, l'allure de la courbe i-E est celle d'un système rapide.

- Une surtension cathodique plus importante est observée pour ce processus sur l'électrode d'argent et l'allure de la courbe i-E est celle d'un système lent.

Pour comparer l'électrode de Pt et l'électrode d'Ag, il faut comparer la valeur du potentiel lu à densité de courant  $j$  constante ce qui impose de tenir compte de la surface des électrodes.

En effet, l'électrode de platine a une surface bien moins importante que l'électrode d'argent. Au laboratoire, des moyennes réalisées sur nos électrodes donnent une surface de l'électrode d'argent  $S(\text{Ag})$  environ égale à 4 à 6 fois celle de la surface de l'électrode Platine  $S(\text{Pt})$ .

Ainsi, il faut comparer le potentiel  $E_{\text{Pt}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$  lu pour  $i_c = -1\text{mA}$  sur l'électrode de Pt avec le potentiel  $E_{\text{Ag}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$  lu pour  $i_c = -4\text{mA}$  à  $-6\text{mA}$ . On trouve  $E_{\text{Pt}}(\text{H}^+/\text{H}_2) > E_{\text{Ag}}(\text{H}^+/\text{H}_2)$  :

**Le système  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est plus rapide sur Pt que sur Ag.**

Oxydation :

Pour II.2 : on observe une **surtension anodique pour  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  environ égale à 0,5V sur Pt**

Pour II.3 : le matériau d'électrode  $\text{Ag}(\text{s})$  est oxydable à un potentiel plus faible que celui de l'eau d'où l'observation du processus d'oxydation de  $\text{Ag}(\text{s})$  en  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$  (présence des ions sulfate apportés par l'acide sulfurique).

On observe une allure de courbe de système rapide pour  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$  sur Ag.

On lit  $E = \mathbf{0,68\text{V}}$  environ (correspondant à  $U = 0,44\text{V}$ ) dès que  $i_a$  est décelable pour le processus d'oxydation de  $\text{Ag}(\text{s})$ , ce qui correspond donc au potentiel d'équilibre si le système est effectivement rapide.

Or, on peut calculer  $E(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag})$  à l'aide des données et de la relation de Nernst :

$E(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06\log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{c_0}\right) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,03\text{p}K_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4)$ , en utilisant  $K_s$  et le fait que  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1\text{ mol.L}^{-1}$ .

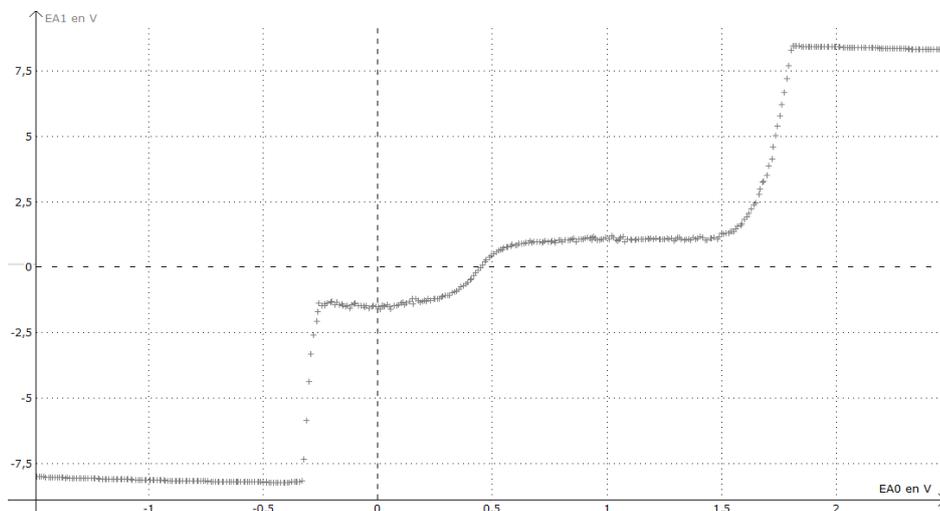
A.N. :  **$E(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}) = 0,68\text{V}$ .**

Ainsi, la valeur expérimentale et la valeur calculée par la relation de Nernst sont égales indiquant que la surtension anodique pour  $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$  sur Ag est nulle. Le système est bien rapide.

## PARTIE III

Résultat expérimental : Balayage de -1,5 V à 2,5V

Dans le bécher au fur et à mesure du tracé des courbes i-E : formation de **bulles** à la surface des électrodes de travail puis **arrêt** de la formation de bulles puis reprise de la formation de **bulles**.



### 4) Interprétation

#### • Réactions aux électrodes :

- en réduction :
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$$
$$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$$
- en oxydation :
$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$$
$$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$$

(En réalité, en milieu acide sulfurique, il s'agit de complexes entre les ions du fer et les ions sulfate)

#### • Processus $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ :

Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  étant présents en quantité limitée dans le milieu, on observe des **paliers de diffusion** pour les deux processus. Leur hauteur dépend :

- du **nombre d'électrons échangés** (identique ici pour les deux processus)
- du **coefficient de diffusion de cette espèce** : les paliers sont de hauteurs un peu différentes pour les deux processus malgré des concentrations identiques dans la solution 1 d'une part et dans la solution 2 d'autre part.
- de la **concentration de l'espèce qui réagit à l'électrode** (c'est bien celle-ci dont la diffusion vers l'électrode limite la vitesse) : Comme les concentrations varient entre la solution  $S_1$  et la solution  $S_2$ , les paliers n'ont pas la même hauteur pour les deux processus d'oxydation d'une part et pour les deux processus de réduction d'autre part.

Le système  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  sur platine est **rapide** : il existe une valeur de potentiel  $E_{\text{eq}}$  (= potentiel d'équilibre du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) telle qu'on décèle une intensité  $i$  non nulle dès que le potentiel est différent de  $E_{\text{eq}}$ .

La valeur expérimentale de  $E_{\text{eq}}$  est environ égale à **0,70V** (correspondant à  $U$  comprise entre 0,45V et 0,47V).

La relation de Nernst avec  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  donne  $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \mathbf{0,68V}$  en milieu sulfate

La valeur expérimentale et la valeur calculée par la relation de Nernst sont cohérentes.