

## TP N°13 - Courbes courant-tension

Vous pouvez récupérer les courbes  $i$ - $E$  sous HARP ou à l'aide d'une clef USB. Vous pouvez aussi imprimer les courbes.

Les données nécessaires à la mise en place et à l'interprétation des manipulations se trouvent en fin de texte.

### I) Réalisation et interprétation qualitative d'une réaction électrochimique

On dispose de trois solutions d'acide chlorhydrique de concentrations différentes :  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On fera la manipulation successivement avec les trois.

#### Expérience :

1. On introduit une plaque en plomb dans une solution d'acide chlorhydrique désaérée. Observe-t-on une réaction ?
2. On touche la plaque de plomb immergée avec un fil de platine (bien décapé avec du papier de verre). Qu'observe-t-on ?

Afin d'interpréter ces réactions, on trace les courbes  $i$ - $E$  des couples concernés ; pour l'évaluation des potentiels de Nernst, on prendra  $c_{\text{Pb}^{2+}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  (concentration de référence pour les phénomènes de corrosion),  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$  et  $\text{pH} = 0$ .

Sans surtension la réaction entre Pb et l'acide doit-elle avoir lieu ? En déduire l'interprétation de la première partie de l'expérience.

Lorsque le fil de platine touche la plaque de plomb, quelle surtension modifie-t-on ? Interpréter les observations de la deuxième partie.

### II) Influence de la nature du métal de l'électrode sur les processus d'oxydo-réduction

#### 1) Etude préliminaire

On utilise un montage à 3 électrodes comportant :

- une ECS comme électrode de référence
- une électrode en platine comme contre-électrode
- une électrode en platine - partie 2) - ou une électrode en argent - partie 3) - comme électrode de travail.

1.1) Faire un schéma du montage à 3 électrodes.

On s'intéresse aux courbes  $i$ - $E$  obtenues pour une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être considéré de manière simplifiée comme un diacide fort. Sachant que l'ion sulfate est électro-inactif, prévoir les processus observables en réduction et en oxydation sur une électrode de platine.

## 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

Réalisation du montage :

- Plonger les trois électrodes dans 150mL environ de solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1\text{mol.L}^{-1}$ .
- L'agitation est assurée par un barreau aimanté et elle ne doit pas varier durant tout le tracé.
- Les électrodes doivent plonger dans la solution, ne pas se toucher, ne pas toucher les parois du bécher et être suffisamment éloignées du barreau aimanté.

La partie de branchement à la carte SYSAM et à l'ordinateur est expliquée dans l'annexe : « Acquisition de données avec le module « potentiostat » et la carte Sysam »

**Faire vérifier les branchements par le professeur avant mise sous tension.**

- Suivre les instructions de l'annexe : « Acquisition de données avec le module « potentiostat » et la carte Sysam »
- Observer les phénomènes au fur et à mesure du tracé des courbes i-E, notamment les périodes de dégagement gazeux aux électrodes. Commenter.

## 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

Réalisation du montage :

- Nettoyer les électrodes à l'eau oxygénée (20 volumes : attention corrosif) puis les rincer à l'eau distillée.
- On utilise le même protocole qu'au II.2). Choisir un balayage entre -1V et 2V, 200 points et une période d'échantillonnage de 1s.
- Observer les phénomènes dans le bécher au fur et à mesure du tracé des courbes i-E : dégagement gazeux et trouble de la solution.

## 4) Interprétation des courbes i-E

- Identifier les différents processus d'oxydoréduction. Le trouble blanchâtre de la deuxième solution correspond à la précipitation de  $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$ .
- Identifier les systèmes lents et rapides et évaluer les surtensions.
- En supposant que le couple  $\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{Ag}_{(s)}$  est rapide, vérifier la cohérence de la valeur du  $\text{pKs}(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)})$  avec celle du potentiel d'équilibre lu sur la deuxième courbe.

### III) Tracé et interprétation de la courbes i-E pour des mélanges équimolaires d'ions fer(III) et d'ions fer(II)

On dispose de deux solutions ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) :

- ✓ ( $S_1$ ) contient  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  chacun à la concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- ✓ ( $S_2$ ) contient  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  chacun à la concentration  $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans de l'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  
- Tracer les courbes i-E correspondantes. Les paramètres seront choisis comme au II.2).
- Interpréter chacune des portions des courbes.
- Commenter l'existence de paliers de diffusion :
  - Justifier leur existence.
  - Comparer les deux paliers dans le cas de la solution ( $S_1$ ).
  - Comparer le palier d'oxydation de la solution ( $S_1$ ) et celui de la solution ( $S_2$ ) ; faire de même pour les paliers en réduction et donner une interprétation qualitative de ces comparaisons.
- Le système  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  sur platine est-il lent ou rapide ? Déterminer expérimentalement le potentiel d'équilibre dans chaque cas, comparez-les entre eux et à la valeur calculée en utilisant la relation de Nernst.

#### **Données**

**Potentiels standard d'oxydo-réduction :**

$$E^\circ(H^+/H_2) = 0V$$

$$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$$

$$E^\circ(Ag^+/Ag) = 0,80 V$$

$$E^\circ(Pb^{2+}/Pb) = - 0,13 V$$

**Potentiel standard apparent d'oxydo-réduction en milieu sulfate :**

$$E_{app}^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,68V \text{ dans une solution d'acide sulfurique à } 1\text{mol.L}^{-1} \\ \text{(formation de complexes entre les ions du fer et les ions sulfate)}$$

**Produit de solubilité :**  $pK_s(Ag_2SO_4) = 4,10$

**Potentiel de l'électrode au calomel saturé :**  $E_{ref} = 0,24V/ESH$