

Travaux pratiques adaptés au
programme des classes
préparatoires aux grandes écoles,
pour les séries PC, PC*, ...



Etude du domaine d'inertie électrochimique du solvant

*Toute modification par le professeur est autorisée.
Toute suggestion à l'équipe Origalys est encouragée !*

Electrochem
Origalys



Le but de ce TP d'introduction à l'électrochimie est de tracer la courbe intensité-potential ($i=f(E)$) de l'eau et d'observer l'influence du pH sur le domaine d'électro-activité.

I. Principe du TP

Les solutions étudiées dans ce TP sont :

- 50 mL d'eau distillée ou eau du robinet
- Une solution d'HCl à 10^{-1} mol/L (50 mL)
- Une solution de NaOH à 10^{-1} mol/LA (50 mL)

Données (à 25°C et 1 bar)

$$E^\circ \text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^- = 1.36\text{V}/\text{ENH}$$

$$E^\circ \text{K}^+/\text{K}(\text{s}) = -2.92\text{V}/\text{ENH}$$

$$E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1.23\text{V}/\text{ENH}$$

$$E^\circ \text{H}^+/\text{H}_2 = 0.00\text{V}/\text{ENH}$$

Les courbes courant-potential

La courbe courant-potential est aussi appelée voltampérométrie (ou voltammétrie linéaire). Cette courbe fait la mesure du courant pour un gradient de potentiel imposé. Le principe de la courbe $i=f(E)$ a été développé en cours et sera utilisé pour répondre aux questions du TP.

L'étude des courbes $i=f(E)$ permet d'identifier et de quantifier de nombreux composés, seuls en solution ou dans un mélange. Il permet aussi d'étudier des systèmes solides tels que des métaux (pour les études de corrosion par exemple).

Ce TP sert à introduire la séance de travaux pratiques n°2. En effet, le second TP d'électrochimie porte sur l'étude du système ferri/ferro cyanure en solution dans de l'eau. Le solvant d'une réaction est un choix important puisqu'il est nécessaire que le mur du solvant ne couvre pas la réaction chimique. Ainsi, nous étudierons durant cette séance le solvant utilisé dans le TP n°2 : l'eau.

Matériel

Appareil : Potentiostat **Origastat** de la marque **Orignalys** (OGS080, OGS100 ou OGS200)

Connectiques appareil :

- Câble USB 2.0 A-B (Liaison Potentiostat-Ordinateur)
- Câble secteur

Logiciel : **OrigaMaster 5**, logiciel sans licence

Electrode :

- Electrode de Référence : Electrode Ag/AgCl/KCl (Référence : OGR007)
- Allonge (Pont électrolytique) équipée d'une jonction poreuse (Référence : D11OGL008)
- Electrode de travail : Electrode tournante « **OrigaTrod** » et son embout de platine Ø2mm (Référence : EMEDTPD2). *L'électrode tournante assure la convection et peut être utilisée pour empêcher la formation d'une bulle à la surface de l'électrode de travail.*
- Contre électrode : Electrode à fil de platine Ø1 mm (Référence : OGV004)



II. Questions préliminaires :

1. Ecrire la réaction globale de la réaction d'oxydo-réduction de l'eau.
2. Tracer à main levée une courbe $i=f(E)$ pour un système lent puis rapide.
3. Tracer avec vos connaissances la courbe de voltampérométrie attendue sur l'eau.
4. Prévoir l'influence du pH (ajout d'HCl et de NaOH) sur la réaction d'électrolyse de l'eau. Utiliser la loi de Nernst pour répondre.
5. L'électrode de travail est en platine. Que pouvez-vous dire du platine par rapport au fer ? Quelle propriété possède le platine et qui lui permet d'être une bonne électrode pour cette réaction ?

III. Expériences :

Les organigrammes des expériences 1 et 2 sont montrés et expliqués en annexe.

→ **Expérience 1 : Courbe intensité/potentiel de l'eau**

Introduire 50 mL d'eau distillée dans un bécher. Ajouter 10 g de KCl.

- Tracer la courbe de voltammétrie linéaire de l'eau.
- Exporter le graphique obtenu et l'imprimer.

→ **Expérience 2 : Courbe de HCl et NaOH 0.1M**

Préparer deux solutions de 50mL :

- Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10^{-1} mol/L + 10g de KCl : SOLUTION A
- Une solution aqueuse de soude à 10^{-1} mol/L + 10g de KCl : SOLUTION B
- Tracer une courbe de voltammétrie linéaire sur la solution d'HCl puis sur la solution de NaOH.
- Superposer les courbes entre elles et avec la courbe de l'expérience 1 de l'eau distillée seule.
- Imprimer le graphe obtenu.

IV. Exploitation et questions :

- 1) Quel est le rôle du KCl ? Une concentration précise est-elle nécessaire ?

Expérience 1 :

- 2) Grâce à la courbe obtenue, concluez sur le caractère lent ou rapide du couple de l'eau. Que remarquez-vous par rapport à la courbe attendue. Pouvez-vous déduire le couple mis en jeu dans l'oxydation. *Conseil : Aidez-vous des données en page 1.*
- 3) Quelle est la branche cathodique et quelle est la branche anodique ? Marquez les réactions sur le graphe obtenu et mesurez les valeurs des surtensions anodiques et cathodiques. *Rappel : L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl.*
- 4) Expliquez la nécessité de faire tourner l'électrode de travail dans cette réaction. *Indice : regardez les espèces gazeuses mises en jeu.*
- 5) Déterminez le domaine d'électro-activité de l'eau.

Rappel de cours : Tous les couples Red/Ox ayant des courbes intensité-potential situés hors du domaine d'électro-activité de l'eau sont dit « électro-inertes ». En effet, la diffusion de l'eau vers l'électrode en dehors de cette zone fait prendre au courant des valeurs trop importantes, qui masqueront l'influence de ces espèces dites « électro-inertes ». On parle de mur du solvant. On ne peut réduire ou oxyder sur l'électrode que les oxydants ou réducteurs dont le potentiel d'équilibre est situé entre les deux murs du solvant.

- 6) Expliquez pourquoi les courbes tendent vers l'infini ?

Expérience 2 :

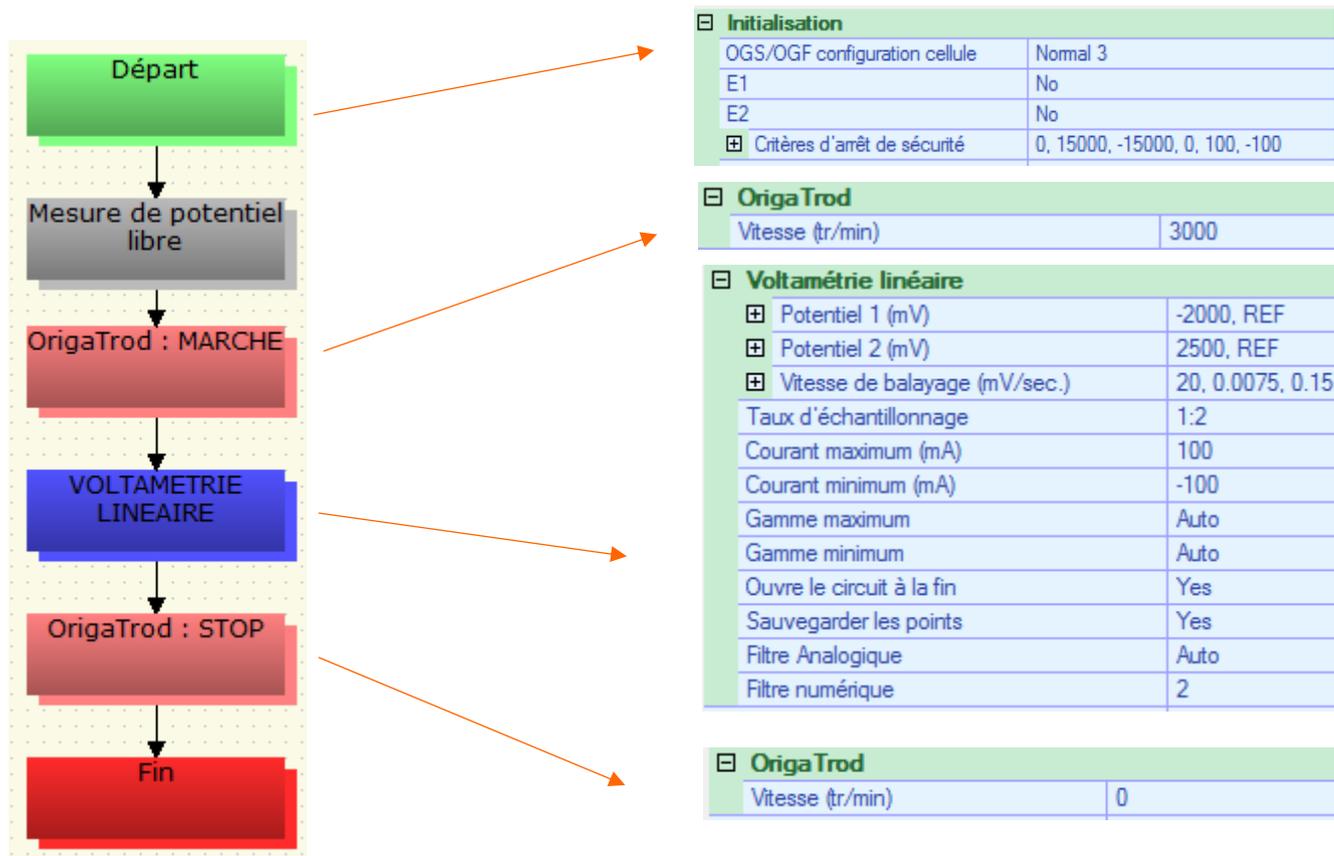
- 7) Exprimez le potentiel de Nernst E en fonction du pH et faire les applications numériques pour les deux solutions. Vérifier ainsi les valeurs des courbes des solutions d'HCl et de NaOH.
- 8) Comparez les domaines d'électro-activités des solutions.
- 9) Dans le TP n°2, nous souhaitons analyser le couple ferrocyanure/ferricyanure ($E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0.46\text{V}/\text{ENH}$). Est-ce que l'eau vous semble un bon solvant ? Expliquez.
- 10) Nous souhaitons analyser une solution de nickel à 0.1mol/L ($E^\circ \text{Ni}^{2+}/\text{Ni} = -0.25\text{V}/\text{ENH}$). Quel(s) solvant(s) puis-je utiliser ?

Annexes

A. Utilisation des appareils de la gamme **OrigaStat**

Le guide d'utilisation complet des OGS est le document : « Comment démarrer avec l'OGS ».

B. Organigramme spécifique pour les expériences 1 à 3



La « Mesure de potentiel libre » en début d'organigramme est une astuce pour vérifier la bonne installation de la cellule électrochimique avant une manipulation.

Vues du logiciels réalisées sur le logiciel OrigaMaster, version 2.2.2.0, des modifications peuvent être observées par rapport aux versions postérieures ou antérieures.

Pour le Professeur

Notions à avoir, nécessairement, vues en cours en amont :

- Le montage à trois électrodes
- Les courbes $i=f(E)$

Notions étudiées dans le TP :

- Domaine d'inertie électrochimique du solvant
- Influence du pH en électrochimie

Mise en place de la paillasse :

Préparation des électrodes :

Contre électrode et embout d'électrode de travail : Les rincer à l'eau distillée avant utilisation et entre chaque changement de solution. Polir délicatement l'embout de l'électrode de travail si besoin grâce à un papier à l'oxyde d'aluminium. Sécher les électrodes avant utilisation.

Précaution : Pour polir l'embout, l'enlever de l'électrode tournante.

Electrode de référence : La rincer à l'eau distillée. Vérifier la quantité de liquide de remplissage dans l'électrode et ajuster si besoin.

Préparation de la cellule électrochimique :

Rincer le bécher et les électrodes avec de l'eau distillée.

Positionner l'allonge de l'électrode de référence et la remplir de liquide de remplissage (KCl saturé). Mettre en place les 3 électrodes, en vérifiant qu'elles ne se touchent pas, qu'elles soient à la même hauteur et en contact avec l'électrolyte. Ouvrir l'orifice de remplissage de l'électrode de référence.

Précaution : Seul l'embout de l'électrode tournante doit tremper dans la solution.

Préparation de l'appareil :

Vérifier que le câble d'alimentation de l'instrument ainsi que le câble USB, entre l'appareil et l'ordinateur, soient branchés. Allumer l'instrument à l'aide du bouton à l'arrière.

Préparation du logiciel :

Ouvrir le logiciel OrigaMaster 5. Selon votre souhait, préparez l'organigramme en avance ou laissez l'élève le réaliser.

Rangement et stockage

Appareil :

Déplacez l'appareil pour le stocker dans un placard grâce à la poignée prévue à cet effet. Le couvercle orange permet de protéger la cellule électrochimique lors du déplacement et du stockage.

Electrode de référence :

- Stockage de moins d'une journée : Nettoyer l'électrode à l'eau distillée puis la plonger, jusqu'au lendemain dans une solution identique à la solution de remplissage (exemple : KCl saturé).

- Stockage de plus d'une journée : Nettoyer l'électrode, remplir le capuchon humidificateur de solution de référence (solution de remplissage) puis fermer le capuchon autour de l'électrode avec de la parafine.

Electrode à tige de platine (contre électrode) :

Nettoyer avec précaution la surface de la contre électrode avec de l'eau distillée, refermer le capuchon autour de la tige de platine et conserver l'électrode dans sa boîte avant sa prochaine utilisation.

Electrode tournante :

Gardez l'électrode tournante dans le porte électrode de l'appareil en refermant le couvercle orange lorsqu'aucune manipulation est en cours. Si l'appareil est utilisé sans l'électrode tournante, conserver l'électrode à plat dans un endroit sec.

Précaution : Entre deux utilisations du matériel, ne pas laisser l'électrode tournante au-dessus d'un bécher contenant une solution acide. Cela entraîne la corrosion des roulements et abîme l'électrode tournante prématurément.

Informations complémentaires

➔ Utilisation de l'outil « Superposer » pour comparer les courbes :

- Se positionner sur une des courbes tracées
- « CLIC DROIT », « Superposer »
- Sélectionner les courbes à superposer
- Valider

➔ Exportation des résultats sur Regressi (ainsi que Excel et Open Office)

i	Potent	Courant	courant
3991	-0,8024	-4,803·10 ⁻⁷	239,6
3992	-0,8021	-4,801·10 ⁻⁷	239,6
3993	-0,8018	-4,795·10 ⁻⁷	239,7
3994	-0,8015	-4,786·10 ⁻⁷	239,8
3995	-0,8012	-4,814·10 ⁻⁷	239,8
3996	-0,8009	-4,747·10 ⁻⁷	239,9
3997	-0,8006	-4,750·10 ⁻⁷	239,9
3998	-0,8003	-4,767·10 ⁻⁷	240,0
3999	-0,8000	-4,752·10 ⁻⁷	240,1
4000	-0,7997	-4,764·10 ⁻⁷	240,1
4001	-0,7994	-4,752·10 ⁻⁷	240,2
4002	-0,7991	-4,693·10 ⁻⁷	240,2
4003	-0,7988	-4,750·10 ⁻⁷	240,3
4004	-0,7985	-4,742·10 ⁻⁷	240,4
4005	-0,7982	-4,725·10 ⁻⁷	240,4
4006	-0,7979	-4,728·10 ⁻⁷	240,5
4007	-0,7976	-4,716·10 ⁻⁷	240,5
4008	-0,7973	-4,704·10 ⁻⁷	240,6
4009	-0,7970	-4,714·10 ⁻⁷	240,7
4010	-0,7967	-4,724·10 ⁻⁷	240,7
4011	-0,7964	-4,685·10 ⁻⁷	240,8
4012	-0,7961	-4,704·10 ⁻⁷	240,8

Dans l'onglet Courbe, cliquer sur « Exporter dans » et sélectionner Regressi, Excel ou Open Office.

Regressi :

Un fichier intitulé « nomdevotremanipulation**REG** » est créé dans le dossier de votre manipulation en cours.

Aller ensuite dans Regressi et ouvrir le fichier. Tous les points sont exportés.

Powerpoint et Open Office

Le fichier s'ouvre directement dans une fenêtre Excel ou Open Office.

Attention :

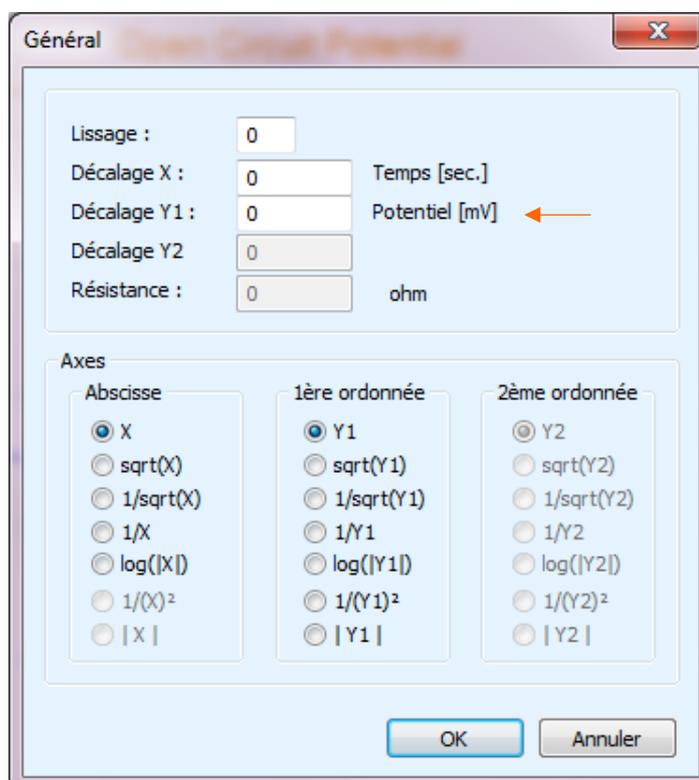
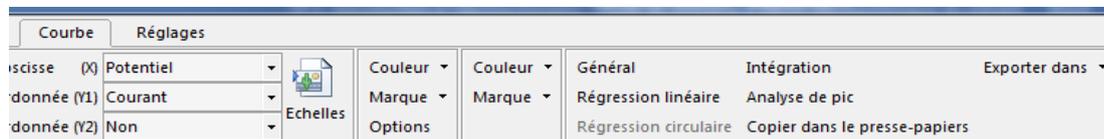
Seuls les points affichés sur l'écran sont exportés.

Si vous avez fait un zoom, seuls les points à l'intérieur du zoom seront exportés.

→ Obtention des courbes en V/ENH :

Sur les graphiques obtenus, les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence. Cette électrode a un potentiel de 0.199V/ENH. Ainsi, pour une meilleure facilité d'exploitation, il est possible de faire en post traitement un décalage de 0.199V à la courbe.

Dans l'onglet « Courbe », Cliquez sur « Général » et entrez 0.199 dans « Décalage X »



Courbes de correction :

Expérience 1 :



Voltamétrie linéaire

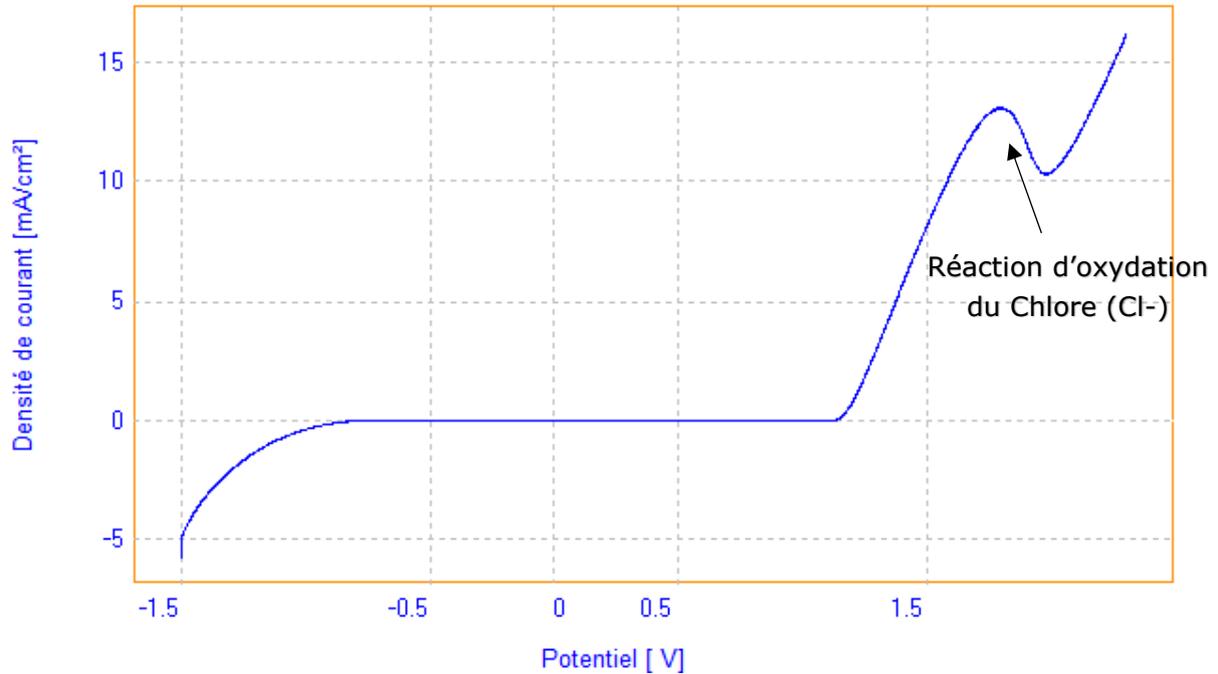


Figure 1 : Courbe intensité/potentiel de l'eau

Expérience 2 :



Voltamétrie linéaire

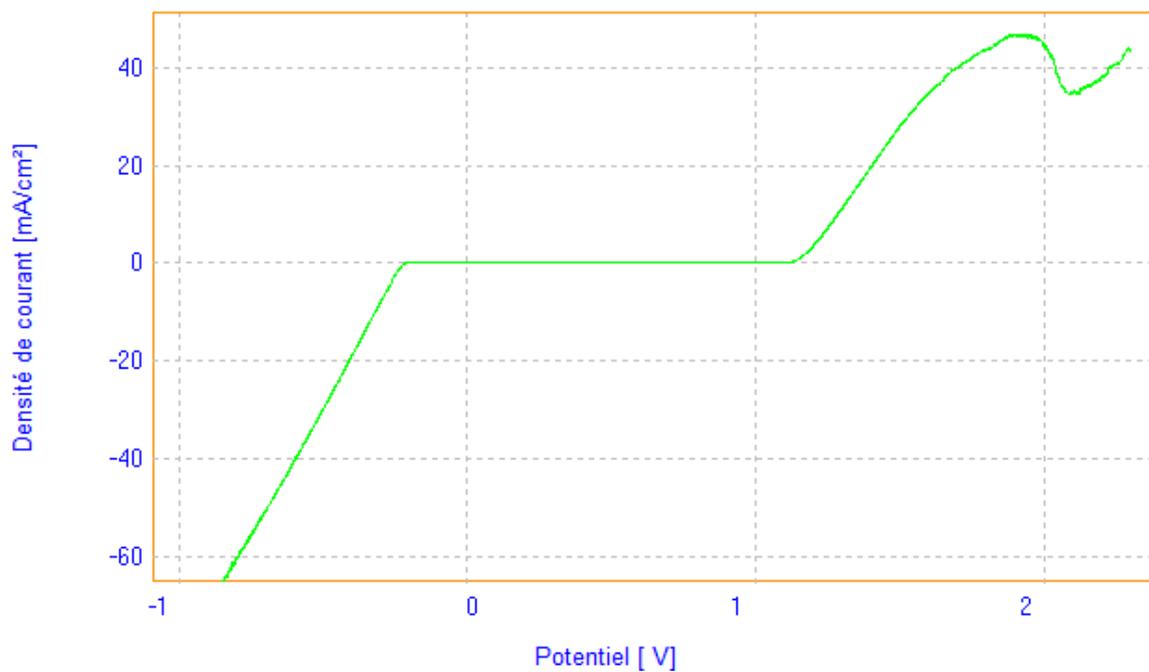


Figure 2 : courbe intensité/potentiel sur la solution de HCl

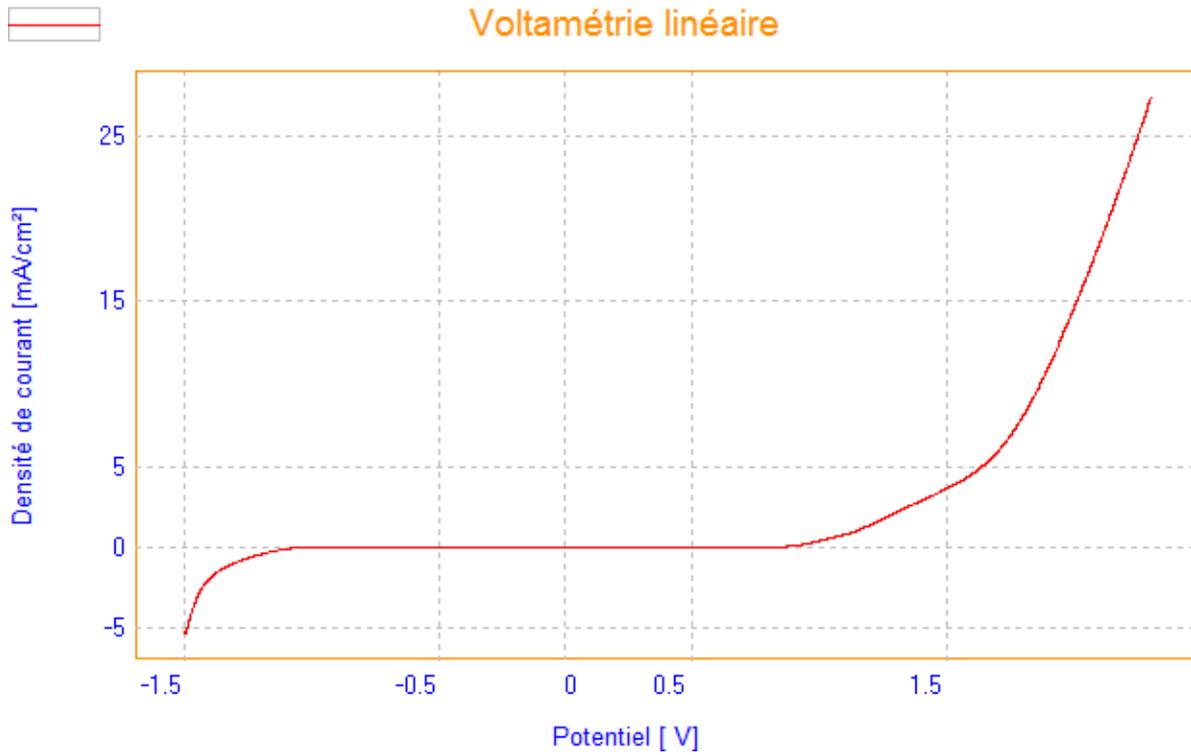


Figure 3 : Courbe intensité/potentiel sur la solution de NaOH

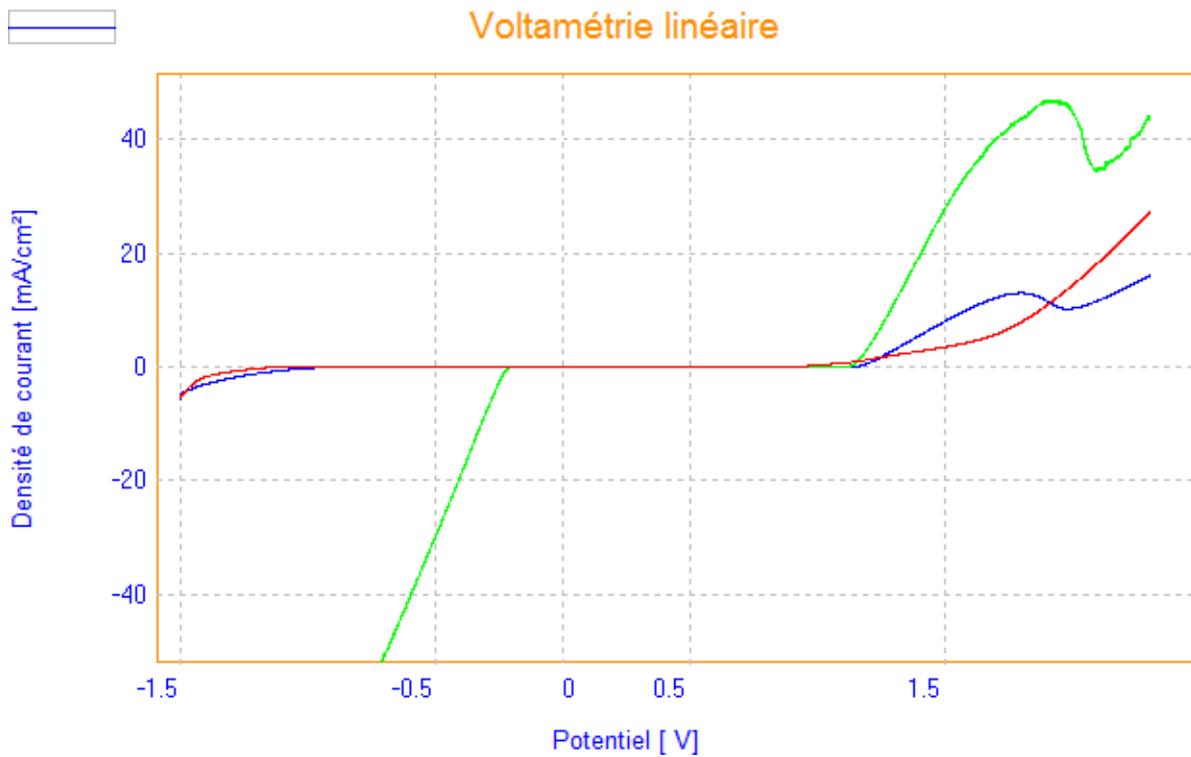


Figure 4 : Superposition des trois courbes



Voltamétrie linéaire

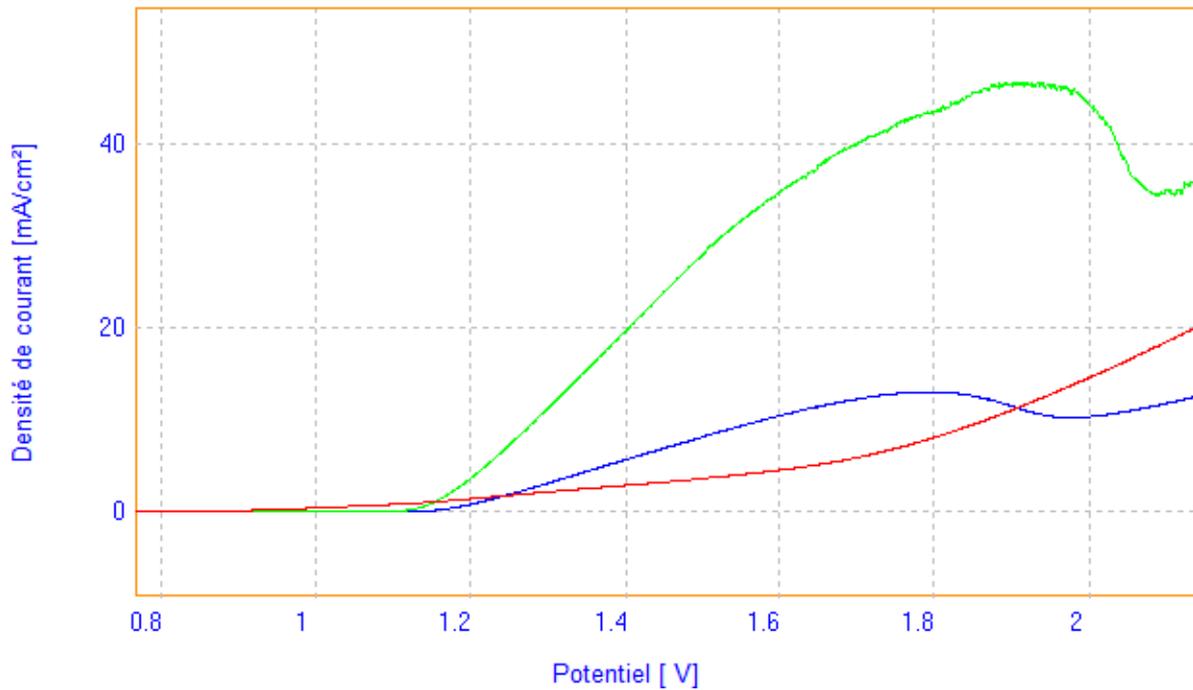


Figure 5 : Zoom de la figure 4 entre 0.8V et 2.3V



Voltamétrie linéaire

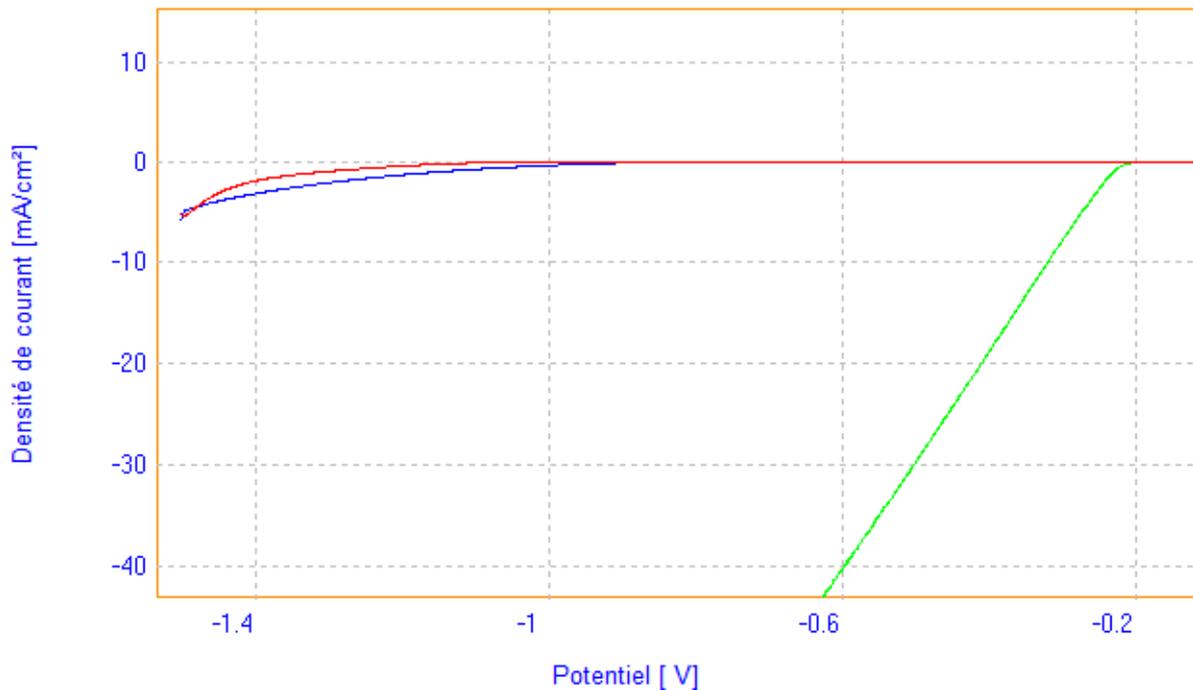


Figure 6 : Zoom de la figure 4 entre -1.5V et 0V