

TP14 : Courbes intensité-potentiel

MP 2025-2026, Lycée Baimbridge

12 janvier 2026

Matériel

Générateur continu, deux multimètres (un ampèremètre et un voltmètre), 2 électrodes de platine, une électrode de fer, une électrode de référence au chlorure d'argent, fils pour les branchements, 2 béchers de 200 mL, 2 béchers de 100 mL, éprouvette graduée, agitateur magnétique.

Les solutions suivantes :

- Solution 1 : H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution 2 : H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et Fe^{3+} $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solution 3 : H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et Fe^{3+} $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données de sécurité

Port de la blouse, du pantalon et de chaussures fermées obligatoire.

Acide sulfurique : H290 (peut être corrosif pour les métaux) ; H314 (provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux). EN CAS D'INGESTION : rincer la bouche. NE PAS faire vomir. 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). 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. EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée : Appeler un centre antipoison ou un médecin.

Objectif

On souhaite étudier la cinétique de réactions électrochimiques à l'aide d'un montage à trois électrodes.

Compétences évaluées

- Réaliser un montage à trois électrodes
- Tracer une courbe courant-potentiel
- Identifier différents phénomènes : système rapide, système lent, palier de diffusion.

Consignes pour le compte rendu de TP :

- Décrire le protocole expérimental utilisé
- Utiliser un maximum de schémas

-
- Répondre aux questions à l'aide des numéros
 - Apporter un soin particulier aux chiffres significatifs et au traitement des incertitudes
 - Si la question n'est pas aboutie, indiquer tout de même ce que vous avez fait, vos mesures, et ce que vous auriez fait si vous aviez eu plus de temps
 - Ne pas y passer trop de temps, vous êtes avant tout là pour manipuler !

Dans ce TP, nous allons tracer les courbes intensité-potentiel des couples de l'eau et du fer en milieu acide.

On rappelle que nous avons vu en cours que :

- L'intensité i arrivant à une électrode est proportionnelle à la vitesse de la réaction électrochimique qui s'y produit ;
- Une intensité positive correspond à une oxydation, et une intensité négative à une réduction.

Les courbes seront tracées sur papier millimétré en format paysage, on prendra comme limites de la feuille des potentiels entre -1 V et 2.5 V et des courants entre -150 mA et 150 mA environ. Pour plus de lisibilité, on prendra soin de légender chaque courbe tracée (couleur ou symboles des points).

□ 1 — Calculer le pH des solutions, sachant que l'acide sulfurique est un diacide fort. Indiquer les précautions de sécurité à prendre.

1 Etude des couples de l'eau

Nous allons commencer par étudier les couples de l'eau en travaillant avec la solution 1.

□ 2 — Quels sont les couples de l'eau ? Indiquer leur potentiel de Nernst au pH des solutions, et tracer un diagramme de prédominance en fonction du potentiel de la solution E .

□ 3 — Réaliser un montage à trois électrodes en utilisant une électrode de référence au chlorure d'argent et des électrodes de travail et contre-électrodes en platine.

Attention ! On s'assurera que la surface immergée de la contre-électrode est toujours supérieure à celle de l'électrode de travail, pour que cette électrode ne limite pas le courant.

Attention ! Pour calculer le potentiel de la solution, il faut ajouter celui de l'électrode de référence. Pour l'électrode au chlorure d'argent, $E_{\text{ref}} = 0.197 \text{ V}$.

□ 4 – A l'aide du générateur, réduire progressivement le potentiel de l'électrode de travail et relever le courant i . Tracer l'allure obtenue sur papier millimétré. On se limitera à des courants de 100 mA maximum en valeur absolue. Qu'observe-t-on au niveau de l'électrode quand le potentiel est inférieur à 0 V ? Quelle est la demi-équation électronique qui se produit ?

□ 5 – Augmenter progressivement le potentiel de l'électrode de travail et relever le courant i . A partir d'une certaine valeur de potentiel E_0 le courant devient non nul et un dégagement gazeux se produit. Quelle est la demi-équation électronique qui se produit ? E_0 correspond-il au potentiel de Nernst du couple ?

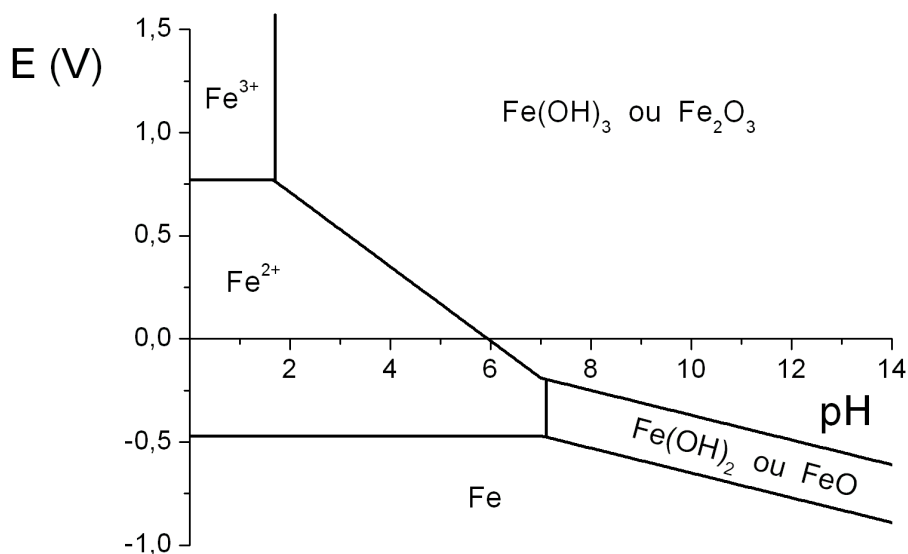
Ce que l'on a observé ici est un phénomène cinétique : il faut porter la solution à un potentiel supérieur au potentiel de Nernst pour que l'oxydation se produise. On définit le *surpotentiel à vide* comme l'écart entre le potentiel E_0 à appliquer pour avoir un courant non nul et le potentiel de Nernst du couple :

$$\eta = E_0 - E_{\text{Nernst}} \quad (1)$$

□ 6 – Faire apparaître le surpotentiel du couple sur votre graphique.

2 Étude des couples du fer

Nous allons désormais étudier les couples du fer. Le diagramme potentiel-pH du fer est représenté ci-dessous.



□ 7 – Quelles sont les couples du fer impliqués à ce pH ? Tracer un diagramme de prédominance en fonction du potentiel.

□ 8 – Plonger le montage dans la solution 2. Tracer la courbe intensité-potentiel correspondante. Qu'observe-t-on lorsque le potentiel dépasse 0.6 V ? Quelle est la demi-équation électronique qui se produit à l'électrode ? Observe-t-on un surpotentiel ?

2.1 Étude du palier de diffusion

Nous pouvons constater que pour $E < 0.6 \text{ V}$, l'intensité est relativement constante ce qui signifie que la vitesse de la réaction est constante : elle n'est plus limitée par le potentiel appliqué mais par la diffusion des ions Fe^{3+} vers l'électrode : c'est ce que l'on appelle un *palier de diffusion*. Nous allons dans les questions suivantes étudier les phénomènes qui influencent ce palier.

□ 9 – Doubler la surface de l'électrode de travail en contact avec la solution, et tracer à nouveau quelques points de la courbe $i(E)$. Quelle est l'influence sur le palier de diffusion ? Interpréter.

□ 10 – Jeter la moitié de la solution et remplacer par le même volume de solution 1. Tracer à nouveau quelques points de la courbe $i(E)$. Quelle est l'influence sur le palier de diffusion ? Interpréter.

2.2 Étude d'un système complet

On étudie maintenant la solution 3, qui contient à la fois l'oxydant et son réducteur.

□ 11 – Tracer la courbe intensité-potentiel du couple complet et interpréter. Observe-t-on des paliers de diffusion ?

2.3 Corrosion du fer

On s'intéresse désormais au cas où l'électrode n'est plus inerte (en platine) mais est en fer. On se place à nouveau dans le cas de la solution 1.

□ 12 – Reprendre le montage avec la solution 1, mais en remplaçant l'électrode de travail par une plaque de fer. Tracer la courbe intensité-potentiel. Qu'observe-t-on ?