

TP 9 – Electrochimie

Tracé de courbes $i=f(E)$ – Corrosion – Pile et électrolyse

Objectifs :

Avec le matériel du laboratoire, mettre en évidence :

- le phénomène de contrôle cinétique par transfert de matière avec le tracé de courbes $i=f(E)$ (1^e partie) ;
- la conversion d'énergie électrochimique (pile et électrolyse) (2^e et 4^e parties) ;
- les phénomènes de corrosion et une solution de protection contre la corrosion (3^e partie).

Compétences expérimentales au programme :

| | |
|--|--|
| Electrochimie | |
| Courbes courant-potentiel | Mettre en œuvre un dispositif à trois électrodes pour tracer des courbes courant-potentiel. Exploiter des courbes courant-potentiel. |
| Stockage et conversion d'énergie chimique | Mettre en œuvre des piles et des électrolyseurs. Etudier le fonctionnement d'une pile (MPSI). |
| Corrosion humide ou électrochimique | Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques. Mettre en évidence le phénomène de corrosion et de protection et des facteurs l'influencant. |
| Analyses chimiques qualitatives | Proposer ou mettre en œuvre, à partir d'informations fournies, des tests qualitatifs. |
| Electricité | Mesures de tension Mesurer une résistance : Mesure indirecte au voltmètre sur un diviseur de tension. |

A faire pour la séance de TP :

Lire entièrement le sujet et répondre aux questions .

| Paillasses | 1 ^e partie | 2 ^e partie | 3 ^e / 4 ^e parties |
|------------|--|-----------------------|---|
| n° 1 à 4 | | | Corrosion |
| n° 5 à 9 | Courbes $i-E$ $\text{Fe}(+\text{III})/\text{Fe}(+\text{II})$ | Electrolyse de l'eau | Pile Daniell |

◆ **Données sur les composés :**

Acide chlorhydrique
et
Acide sulfurique



Provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires.
Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
En cas de contact avec les yeux : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes.
En cas de contact avec la peau (ou les cheveux) : enlever immédiatement les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau/se doucher.



Peut irriter les voies respiratoires

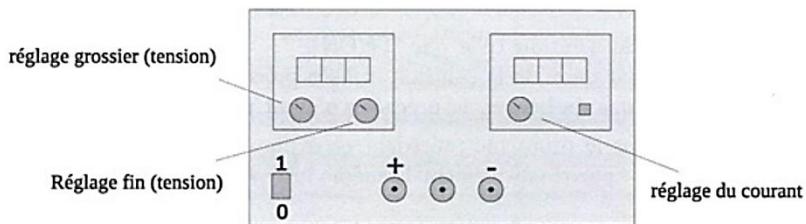
◆ **Donnée numérique :**

Constante de Faraday : $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ C.mol}^{-1}$

1^e partie. Tracé de courbes i=f(E)

1) Montage

Pour relever les courbes $i=f(E)$ d'un couple, on met en œuvre le montage à 3 électrodes qui comprend l'électrode de travail (ET), la contre électrode (CE) et l'électrode de référence (Réf). Quel que soit le cas étudié, CE est une électrode de graphite et Réf est une électrode au calomel saturé (ECS) : $E_{ECS} = 244 \text{ mV}$. On dispose d'une alimentation stabilisée permettant d'imposer une différence de potentiel continue entre ET et CE.



Façade de l'alimentation stabilisée

On utilisera les bornes + et -. Ici, nous souhaitons une régulation en tension. On placera donc le bouton de réglage en courant en position maximale (calibre 1 A). Avant chaque série de mesure, les boutons de réglages fin et grossier en tension seront placés au minimum. Le réglage en tension se fera via le bouton de réglage fin pour augmenter la tension depuis 0 V. Si besoin, on pourra utiliser le bouton de réglage grossier pour atteindre des tensions plus élevées.

 1. Faire un schéma du montage faisant apparaître : l'alimentation, l'ampèremètre, le voltmètre, les électrodes, la solution électrolytique, le système d'agitation magnétique. Pour les multimètres, préciser les bornes A/V et COM sur le schéma (*courant mesuré respectant la convention usuelle*) et le mode DC / AC / AC+DC utilisé.

NB : Les mesures doivent être faites efficacement pour limiter la durée de l'expérience et donc éviter l'éventuelle consommation des électrodes et/ou la modification significative des concentrations des espèces en solution.

2) Etude du couple $Fe(III)/Fe(II)$ – Limitation en courant par diffusion

On souhaite tracer la courbe $i=f(E)$ du couple $Fe(III)/Fe(II)$ sur une électrode de travail de platine.

La solution électrolytique est réalisée à partir :

- d'une solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium ($4 K^+, Fe(CN)_6^{4-}$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- et d'une solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium ($3 K^+, Fe(CN)_6^{3-}$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

i) 1^e série de mesures : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0$

Dans un bécher à col haut de 150 mL, mélanger 50 mL de chacune des solutions ci-dessus.

☞ 2. Dans le bécher, déterminer la valeur de la concentration C_0 .

● **Précautions :**

- ne pas modifier les positions relatives des électrodes et l'intensité de l'agitation durant les mesures, repérer le niveau d'agitation avant de l'arrêter ;
- vérifier que le support de l'électrode graphite n'est pas immergé dans la solution.

☞ Faire varier la tension de l'alimentation et mesurer i et $U = E - E_{ECS}$ afin d'avoir des **valeurs de potentiel E comprises entre -3 V et $+3 \text{ V}$ par pas de 200 mV** (au cours de l'expérience, il sera nécessaire d'inverser le sens de branchement de l'alimentation). Pour les mesures correspondant aux « murs du solvant », on observera les dégagements gazeux aux électrodes : inutile de dépasser 100 mA et **ne pas dépasser 500 mA !**

ii) 2^e série de mesures : $[Fe(CN)_6^{4-}] = [Fe(CN)_6^{3-}] = C_0/2$

Dans un bécher de 250 mL, diluer d'un facteur 2 la solution précédente (la précision n'étant pas recherchée, on utilisera les graduations du bécher).

☞ 3. Préciser le volume d'eau distillée à rajouter pour réaliser cette dilution.

☞ En choisissant un niveau d'agitation identique au précédent et des surfaces d'électrodes immergées identiques, mesurer les nouvelles valeurs des courants de diffusion limites.

iii) Analyse

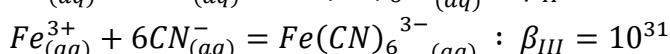
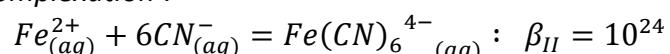
☞ 4. Pour la 1^e série de mesure, interpréter l'allure de la courbe obtenue en identifiant les oxydations ou réductions ayant lieu sur l'électrode de travail en fonction de la valeur du potentiel E . Le système $Fe(III)/Fe(II)$ sur Pt est-il rapide / lent ? Justifier. Déterminer la valeur théorique du potentiel d'équilibre du couple $Fe(III)/Fe(II)$.

☞ 5. Comparer et interpréter les courants de diffusion limites obtenus aux § i et ii.

Données :

$$\cdot E^\circ(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Constantes d'équilibre de complexation :



2^e partie. Electrolyse de l'eau – Bilans de matière, bilans électriques

👉 On étudie l'électrolyse de l'eau en milieu acide. On réalise donc les étapes suivantes :

- Relever la valeur de la température du laboratoire.
- Sans le fermer, réaliser le montage électrique comprenant en série : l'alimentation stabilisée telle que la tension à ses bornes soit réglée à 12 V, l'ampèremètre et l'électrolyseur.
- Introduire 250 mL d'eau distillée dans l'électrolyseur.
- Remplir 2 éprouvettes graduées avec de l'eau distillée, les boucher avec le pouce, les retourner, sans bulles d'air, sur les électrodes et les fixer avec les pinces en les relevant légèrement au-dessus des électrodes.
- Avec gants, lunettes et précaution, ajouter 15 mL d'acide sulfurique à 2,0 mol.L⁻¹ dans la cuve de l'électrolyseur. Homogénéiser la solution à l'aide d'un agitateur et ce, particulièrement entre les électrodes.
- Fermer le circuit série tout en déclenchant le chronomètre.

⌚ 6. Relever la valeur exacte de l'intensité du courant et la maintenir constante tant en homogénéisant régulièrement la solution. Observer ce qu'il se passe, interpréter.

👉 Arrêter l'électrolyse, lorsque le volume dégagé à l'une des électrodes atteint 15 mL et noter la durée de l'électrolyse.

⌚ 7. Schématiser le montage mis en œuvre en repérant les bornes + et – de l'alimentation. Noter les valeurs des volumes dégagés à chaque électrode en les repérant sur le schéma.

👉 Identifier les gaz formés à l'aide de tests caractéristiques.

⌚ 8. Analyser l'ensemble des résultats obtenus :

- nature des gaz, volumes associés, sens de branchement du générateur, réactions aux électrodes et identification de l'anode et de la cathode ;
- comparaison des volumes des 2 gaz et donc comparaison des quantités de matière des 2 gaz ;
- cohérence entre le bilan de matière (quantités de matière de gaz) et le bilan électrique (quantité de matière d'électrons échangés).

Données : Tests de reconnaissance

| Corps à reconnaître | Propriétés | Expérience | Observation |
|------------------------------------|-----------------------|---|---|
| dihydrogène H ₂ | gaz combustible | approcher une flamme du gaz | détonation caractéristique |
| dioxygène O ₂ | gaz comburant | introduire une braise dans le gaz | la combustion reprend : la flamme revient |
| dioxyde de carbone CO ₂ | gaz inerte | introduire une flamme dans le gaz faire dégager dans de l'eau de chaux | la flamme s'éteint l'eau de chaux se trouble |
| dioxyde de soufre SO ₂ | gaz à odeur de soufre | faire dégager dans du permanganate de potassium | décolore le permanganate de potassium |
| dioxyde d'azote | gaz roux | attaquer du cuivre par l'acide nitrique concentré | dégagement de vapeur rousse |

Selon votre poste, vous travaillerez sur la corrosion (3^e partie) ou sur la pile Daniell (4^e partie).

3^e partie. Corrosion et protection contre la corrosion [1 à 4]

NB : Avant chaque expérience, la surface des métaux (clous, lames) sera décapée au papier de verre.

Dans un bécher de 250 mL, verser 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,5 mol.L⁻¹.

☞ Placer un clou en fer dans le support adapté et plonger le clou dans la solution.

☛ 9. Observer et interpréter.

☞ Placer une lame de zinc dans le support adapté et plonger la lame dans la solution.

☛ 10. Observer et interpréter.

☞ « Enrouler » un fil de zinc autour du clou en fer déjà placé dans son support et plonger l'ensemble dans la solution.

☛ 11. Observer, comparer aux expériences précédentes et interpréter en utilisant les données ci-dessous. Quel type de protection contre la corrosion est ici mis en évidence ?

Données :

| $E^\circ(H^+/H_2)$ | $E^\circ(O_2(g)/ H_2O)$ | $E^\circ(Fe^{2+}/Fe)$ | $E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ |
|--------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 V | 1,23 V | -0,44 V | -0,76 V |

4^e partie. Pile Daniell – Résistance interne [5 à 9]

☞ 12. Schématiser un dispositif simple faisant intervenir les couples Cu²⁺/Cu et Zn²⁺/Zn permettant d'illustrer le principe d'une pile.

☞ Le mettre en œuvre.

La pile ainsi constituée est modélisée par un générateur de Thévenin de fém U_0 et de résistance interne R (*on néglige ici les surpotentiels*).

On souhaite mesurer U_0 et R par la méthode de la demi-tension. On branche un voltmètre aux bornes de la pile, on mesure alors U_0 . On réalise ensuite un circuit série associant la pile et une boîte à décades de résistances R_1 et on branche le voltmètre aux bornes de la résistance R_1 . On fait varier R_1 . Lorsque la tension U_1 aux bornes de R_1 est égale à $U_0/2$ alors $R_1 = R$.

☞ 13. Justifier ce protocole, *vous représenterez le circuit électrique du montage*.

☞ Mettre en œuvre ce protocole.

☛ 14. Noter les valeurs de U_0 et R obtenues et commenter sachant que les solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc ont une concentration égale à 0,1 mol.L⁻¹.

Données :

| $E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$ | $E^\circ(Zn^{2+}/Zn)$ |
|-----------------------|-----------------------|
| 0,34 V | -0,76 V |