

Réalisation d'une électrode à hydrogène simplifiée

par Mme E. PIERENS et Mr. P. PIERENS
Lycée Pierre de la Ramée
1, rue Jules Siegfried, 02100 Saint-Quentin

RÉSUMÉ

Dans cet article nous exposons le principe, la construction et l'utilisation d'une électrode à hydrogène réalisée avec des matériaux et des produits courants dans les laboratoires de chimie des lycées. Cette électrode donne des résultats corrects avec une précision suffisante pour les mesures effectuées dans l'enseignement secondaire. Les nouveaux manuels de chimie présente une électrode de conception analogue mais en utilisant un fil de platine. Notre originalité est de le remplacer par un fil de cuivre ce qui rend l'électrode moins onéreuse.

Dans les programmes de chimie des classes de 1ères S de lycée, il est demandé de définir le potentiel normal d'un couple oxydo-réducteur. Cette définition se fait à partir de la mesure de la force électromotrice d'une pile d'oxydo-réduction constituée de deux demi-piles

- l'une relative au couple à étudier Ox/Red
- l'autre relative au couple H^+/H_2 choisi comme électrode de référence.

Lorsque la pression du dihydrogène est normale (1 atm) et le pH de la solution acide nul, la demi-pile H^+/H_2 constitue l'électrode normale à hydrogène (ENH). Sa mise en œuvre est peu aisée. Aussi nous-a-t-il semblé utile de réaliser une électrode à hydrogène de construction simple à partir de matériel courant dans les collections de lycées. Cette électrode donne des résultats satisfaisants avec une précision suffisante pour les mesures effectuées en classe de 1ère.

1. PRINCIPE D'UNE ÉLECTRODE DE RÉFÉRENCE :

a) définition

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est rigoureusement constant et connu à 1 mV ou 0,1 mV près. Une telle précision n'est obtenue que dans des conditions tout à fait particulières. Encore faut-il que le système oxydo-réducteur mis en jeu à l'électrode soit rapide.

b) Électrode normale à hydrogène

Le couple oxydo-réducteur mis en jeu est H^+/H_2 .

La demi-équation électronique est : $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$.

Il faut donc faire coexister en solution le réducteur H_2 et l'oxydant H^+ . Il faut d'autre part que le système oxydo-réducteur H^+/H_2 soit rapide. Pour cela on utilise une électrode inattaquable en platine recouvert de platine déposé par électrolyse : platine platiné.

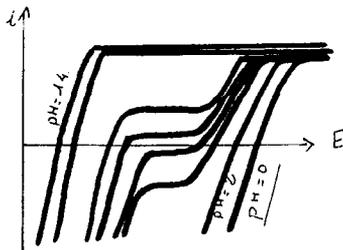


Figure 1 : Courbes $i = f(E)$ pour le système $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ électrode de platine platiné.

On voit que dans les conditions de l'ENH ($pH = 0$) le système est rapide. En utilisant la formule de Nernst : $E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$

soit $E = E_0 - 0,058 \text{ pH} - 0,029 \log p_{H_2}$.

Si on choisit $pH = 0$ et $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ alors $E = E_0 = \text{constante}$. On pose alors $E_0 = 0 \text{ V}$. C'est la référence des potentiels normaux.

2. PRINCIPE D'UNE ÉLECTRODE DE COMPARAISON : électrode à hydrogène simplifiée

a) Définition d'une électrode de comparaison

Dans la pratique une précision de l'ordre du mV n'est pas nécessaire pour les mesures effectuées en classe. Il suffit d'obtenir une électrode dont le potentiel ne varie pas plus de 10 à 20 mV pendant la durée des mesures. Ces électrodes de potentiel connu sont désignées par électrode de comparaison. Ce sont des électrodes à la surface desquelles a lieu une réaction électrochimique rapide non limitée par des phénomènes de diffusion (solutions concentrées).

b) Principe de l'électrode simplifiée

Il faut utiliser un métal inattaquable : pour des raisons d'économies nous avons choisi le cuivre (le potentiel normal du couple Cu^{2+}/Cu est de +0,34 V) ; d'autre part, sur l'électrode de cuivre le système oxydo-réducteur H^+/H_2 est rapide et la surtension relative à la réaction $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ est faible : en milieu HCl M elle est de l'ordre de -10 mV. La production du gaz H_2 est assurée par l'attaque du zinc par les ions H^+ . Pour que le débit soit régulier et pas trop rapide on utilise de la grenaille de zinc.

c) Description de l'électrode

La solution acide est une solution d'acide chlorhydrique molaire. On choisit un verre à pied de 250 cm^3 rempli pratiquement à ras bord d'acide (environ 200 cm^3). On place la grenaille de zinc et on couvre le tout d'un entonnoir plongeant à peu près de 2 cm dans la solution acide. Le fil de cuivre passe dans le tube de l'entonnoir et trempe d'environ 1 cm dans la solution. Le pont conducteur est placé à l'extérieur de l'entonnoir afin de ne pas perturber le courant par les bulles de dihydrogène. Dans ces conditions au bout d'un temps suffisant, la pression d'hydrogène atteint 1 atm dans l'enceinte limitée par l'entonnoir.

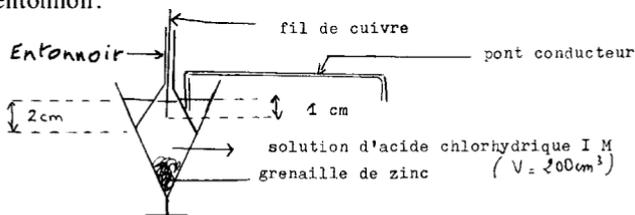
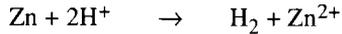


Figure 2 : Schéma de principe de l'électrode.

d) Prévision de la stabilité

Au cours du fonctionnement il y a réaction entre H^+ et Zn



cela se traduit par une consommation d'ions H^+ donc une variation de pH.

Nous allons calculer le volume de H_2 d egag e pour que le pH de la solution passe de 0 à 1 ce qui se traduit par une variation de -58 mV du potentiel de l'électrode car on peut considérer que dans les conditions de l'expérience la pression de H_2 est constante :

$E = E^{\circ} - 0,058 \text{ pH}$ si $\text{pH} = 0$ $E_1 = 0$; si $\text{pH} = 1$ $E_2 = - 0,058$ V
donc $\Delta E = E_2 - E_1 = - 0,058$ V.

Si $\text{pH} = 0$; $[H_3O^+] = 1$ M ; $n_{H_3O^+} = 0,2$ mole (volume de 200 cm³)

Si $\text{pH} = 1$; $[H_3O^+] = 0,1$ M ; $n'_{H_3O^+} = 0,02$ mole

Il a réagi 0,18 mole de H_3O^+ ; il s'est form e 0,09 mole de H_2 .

Dans les CNTP ceci correspond à un volume de H_2 d'environ 20 ml/mn. (pour les mesures effectuées à peu près un tube à essai par minute).

Ceci laisse prévoir qu'il faut environ une heure et 40 mn pour que le potentiel de l'électrode varie de 0,06 V.

Le tableau ci-après donne les résultats des calculs avec une solution initiale de $\text{pH} = 0$, volume pour différentes valeurs de ΔE

$ \Delta E _V$	pH final	Durée de stabilité en minute pour $E_2 \geq E_1 + \Delta E$
0,06	1	100
0,03	0,5	77
0,015	0,25	49
0,01	0,17	36
0,005	0,08	19

3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉLECTRODE

a) Montage ; principe

Pour étudier la réponse de cette électrode à hydrogène, nous avons construit une pile d'oxydo-réduction en utilisant les couples H^+/H_2 et Cu^{2+}/Cu (solution Cu^{2+} (M) et lame de cuivre).

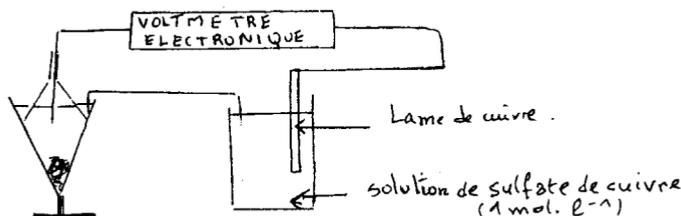


Figure 3 : Schéma de principe de la mesure de la f.é.m. d'une pile d'oxydo-réduction.

Le potentiel normal du couple $Cu^{2+}/Cu = 0,34$ V, il constitue le pôle + de la pile. La fém de cette pile $e = E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E_{H^+/H_2}$.

La mesure de la fém de la pile permet donc le calcul du potentiel de notre demi-pile qui n'est pas forcément égal au potentiel normal du couple H^+/H_2 .

b) Mesures de stabilité

Nous avons mesuré la fém de cette pile pour étudier son évolution en fonction du temps. Le tableau suivant regroupe les valeurs.

t_{en} mn	1	2	3	4	10	15	20	25	30	40	45	60	70	80
e_{en} V	0,32	0,34	0,34	0,34	0,33	0,34	0,34	0,34	0,35	0,35	0,35	0,35	0,36	0,35
E_{H^+/H_2}	0,02	0,01	0	0	0	0	0	0	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01

On peut donc considérer que 3 minutes après avoir versé l'acide l'électrode prend un potentiel stable de 0 V pendant environ une demi-heure et que si l'on se contente d'une précision de 0,01 V (ceci est largement suffisant pour les mesures effectuées au lycée) cette électrode sera fiable pendant environ une heure.

Ces mesures ont été reproduites un certain nombre de fois soit par nous soit par des élèves. Les ponts conducteurs étaient constitués soit de papier filtre imbibés d'une solution de KNO_3 soit d'agar-agar avec KNO_3 comme électrolyte. Les voltmètres étaient des appareils électro-mécaniques. Nos résultats ont été reproductibles.

c) Mesures d'autres potentiels d'oxydo-réduction

Nous avons remplacé la demi-pile Cu^{2+}/Cu par d'autres demi-piles. Le tableau suivant donne les résultats des mesures.

couple	Cu^{2+} / Cu	Zn^{2+} / Zn	Pb^{2+} / Pb	Ag^+ / Ag
$E_{mesuré}$	0,34 V	-0,7 V	-0,13 V	0,79
				0,8 V

Les valeurs de E mesurées sont en accord avec les valeurs des potentiels normaux fournies par les tables ce qui confirme la fiabilité de l'électrode. Il est donc possible de confondre ce E avec le E^0 .

CONCLUSION

Cette étude montre qu'il est facile de construire une telle électrode que dans les conditions d'utilisation elle donne des résultats corrects en accord à 0,01 V près avec les tables.

Elle possède d'autre part une durée de stabilité suffisante pour pouvoir être utilisée pendant environ une heure ce qui est suffisant en TP ou en cours.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie analytique générale par G. CHARLOT (2 méthodes : électrochimiques et absorptiométriques - chromatographie).