

Mise en évidence expérimentale simple de la cinétique de l'oxydo-réduction à une électrode Tracé de courbes intensité de courant-potentiel

par Danielle PRÉVOTEAU et Catherine RIPERT
Lycée Scientifique et Technique, 92230 Gennevilliers

INTRODUCTION

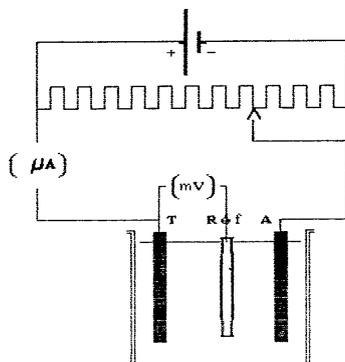
Lors de la prévision de réactions d'oxydo-réduction, l'aspect thermodynamique du problème est toujours abordé, alors que l'aspect cinétique est parfois passé sous silence. Il est cependant aisé à mettre en évidence expérimentalement de façon simple, c'est-à-dire avec du matériel existant couramment dans les laboratoires (ou tout du moins peu onéreux).

DESCRIPTION DU MONTAGE

1. Le montage

Il met en jeu :

- une alimentation stabilisée ($- 15 \text{ V}$, $+ 15 \text{ V}$),
- un potentiomètre 25 tours ($1 \text{ k}\Omega$, $0,25 \text{ W}$) qui permettra de réaliser un réglage fin,
- un pH-mètre-millivoltmètre,
- un microampèremètre,
- une cellule électrochimique constituée de :
 - une électrode de travail (notée T) ; à laquelle on impose un potentiel par rapport à une électrode de référence ,
 - une électrode auxiliaire (ou contre électrode) (notée A) qui permet le passage du courant,
 - une électrode de référence (souvent ECS, électrode au calomel, saturée en KCl) qui doit être placée très près de T (1 à 2 mm),
 - une solution d'une espèce électroactive.



On imposera le potentiel de l'électrode T par rapport à l'électrode de référence et on relèvera l'intensité du courant passant dans le circuit des électrodes T et A.

Remarque 1 : si l'électrode de travail est anode (cas du schéma), l'intensité sera notée i_a et sera par convention positive ; si l'électrode de travail est cathode, l'intensité sera noté i_c et par convention négative.

Remarque 2 : il est préférable de prévoir des électrodes de surfaces voisines afin de pouvoir faire des comparaisons entre ces courbes.

2. Quelques remarques pratiques

On évitera toute agitation et toute modification de géométrie du système pendant la durée du relevé de mesures.

Ce montage très simple ne permet pas une stabilisation des mesures ; il est donc conseillé de les relever au vol et rapidement, sans revenir en arrière. Cela suffira pour réaliser une étude qualitative des phénomènes. Cependant, lorsque l'on voudra les exploiter quantitativement, on sera amené à utiliser des électrodes qui se renouvellent (ex : électrode à goutte de mercure) ainsi que des appareils stabilisant la tension (potentiostats).

ÉTUDES DE DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES

1. Étude du système Fe(III)/Fe(II) sur électrode de platine

a - Mode opératoire

Pour le tracé de la courbe anodique $i_a = f(E_a)$, la cellule électrochimique sera constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol.L^{-1} ,
- une électrode de travail en platine,
- une électrode auxiliaire en platine,
- une électrode de référence ECS **qu'il est vivement recommandé de protéger de la solution étudiée par une allonge de protection** remplie d'une solution saturée en KCl .

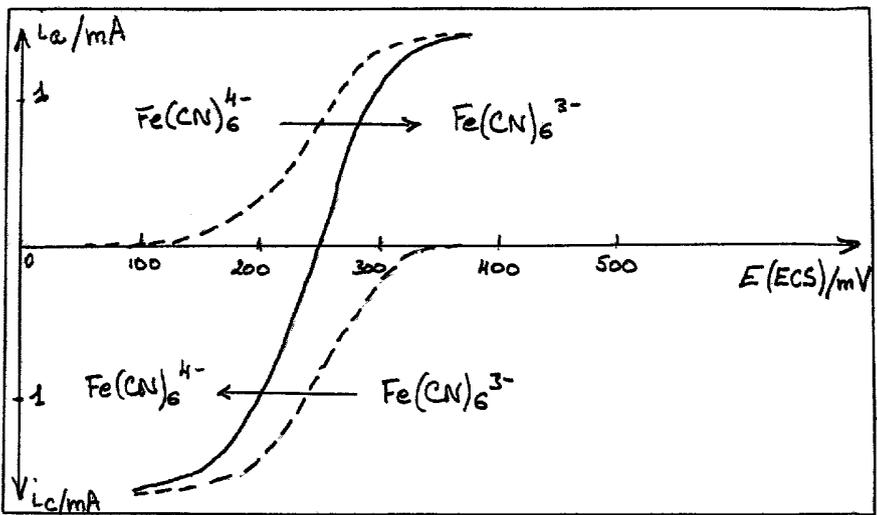
On relèvera des mesures de i_a et E_a en couvrant régulièrement l'échelle d'intensité de valeur régulièrement espacées (jusqu'à environ 2 mA si l'on utilise des électrodes de Pt dont le fil a un diamètre d'environ 1 mm et une longueur d'environ $11,5 \text{ mm}$).

Pour tracé de la courbe cathodique $i_c = f(E_c)$, la cellule électrochimique sera constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol.L^{-1} ,
- les mêmes électrodes que précédemment.

Les mesures i_c et E_c seront relevées dans les mêmes conditions.

b - Courbes obtenues



c - Exploitation

La courbe $i = i_a + i_c = f(E)$ donne le comportement d'un mélange des deux espèces électroactives ; nous pouvons remarquer qu'elle coupe l'axe des potentiels en un seul point qui correspond au potentiel thermodynamique du couple red-ox ; nous remarquons qu'il suffit d'imposer à une électrode de platine une très faible surtension η par rapport au potentiel thermodynamique du couple Fe(III)/Fe(II) pour noter une densité de courant (donc une vitesse d'oxydation ou de réduction) importante. Nous sommes donc en présence d'un système rapide (on entend par système le couple d'espèces électroactives et l'électrode de travail considérée).

Remarque : les paliers horizontaux obtenus pour des surtensions η_a et η_c d'environ 100 mV mettent en évidence la limitation de l'intensité par le phénomène de diffusion de l'espèce électroactive (phénomène visible grâce à la présence de la solution de KCl jouant le rôle d'électrolyte support).

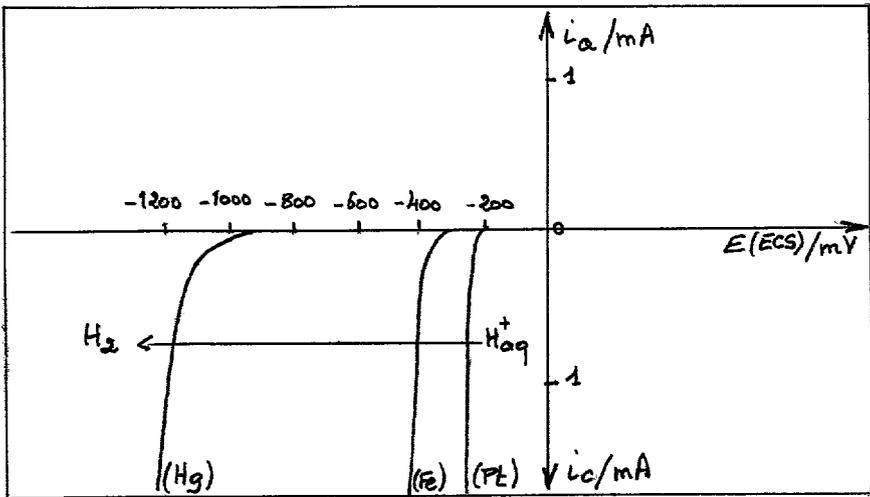
2. Étude du système $H^+_{(aq)} / H_2$ sur diverses électrodes

a - Mode opératoire

Cellule électrochimique :

- solution d'acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} ,
- électrode de travail successivement en platine, fer (acier inox), mercure (électrode à flaque de mercure TACUSSEL référence XM 210),
- électrode auxiliaire en platine.

L'espèce électroactive $H^+_{(aq)}$ étant présente dans l'eau, nous étudierons donc uniquement le phénomène de réduction $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow H_2$; l'électrode de travail fonctionnera donc en cathode. Nous tracerons donc $i_c = f(E_c)$.

b - Courbes obtenues**c - Exploitation**

Nous constatons que le potentiel de réduction de $H^+_{(aq)}$ sur platine correspond pratiquement au potentiel thermodynamique du couple $H^+_{(aq)}/H_2$ (0 par rapport à l'ESH, électrode standard à hydrogène, soit -250 mV par rapport à l'ECS) ; la surtension cathodique à appliquer pour obtenir une intensité importante est presque nulle ; le système $H^+_{(aq)}/H_2$ sur Pt est donc un système rapide.

Sur le fer et le mercure, il faut appliquer des surtensions cathodiques respectivement de l'ordre de -150 et de -950 mV par rapport à l'ESH pour obtenir une intensité notable ; nous sommes en présence de systèmes lents.

Il est intéressant de remarquer que la cinétique peut dépendre du métal de l'électrode.

3. Étude du domaine de non-électroactivité de l'eau**a - Étude du système O_2/H_2O sur platine**

Cellule électrochimique :

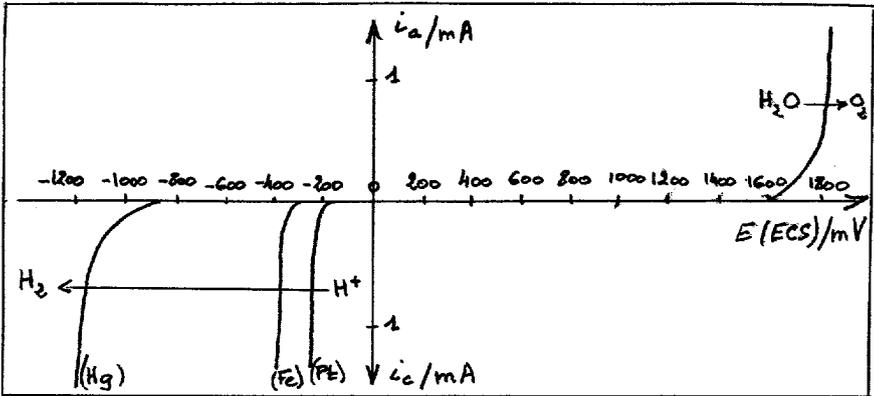
– solution d'acide perchlorique à 1 mol.L^{-1} ,

- électrode de travail en platine,
- électrode auxiliaire en platine.

L'espèce électroactive H_2O étant présente dans l'eau, nous étudierons donc uniquement le phénomène d'oxydation $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$; l'électrode de travail fonctionnera donc en anode. Nous tracerons donc $i_a = f(E_a)$.

b - Courbe obtenue

Reportons cette courbe sur le diagramme concernant l'autre couple de l'eau ($\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2$).



c - Exploitation

Nous constatons que le potentiel d'oxydation de H_2O sur platine ne correspond pas au potentiel thermodynamique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (environ 1,2 V par rapport à l'ESH, soit environ 1 V par rapport à l'ECS); la surtension anodique à appliquer pour obtenir une intensité importante est de l'ordre de 800 mV; le système $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur Pt est donc un système lent.

Cet ensemble de courbes nous permet également de voir que, sur platine, le domaine de non-électroactivité de l'eau s'étend de -250 mV à +1800 mV (par rapport à l'ECS).

Nous pouvons aussi constater que, en réduction, le domaine de non-électroactivité de l'eau sur mercure en milieu acide s'étend jusqu'à -1200 mV (application à la polarographie).

4. Application des courbes $i = f(E)$ à un procédé industriel

a - Étude de la réduction des ions Na^+ sur mercure

Cellule électrochimique :

- solution de chlorure de sodium à 1 mol.L^{-1} ,
- électrode de travail : flaque de mercure,
- électrode auxiliaire en platine.

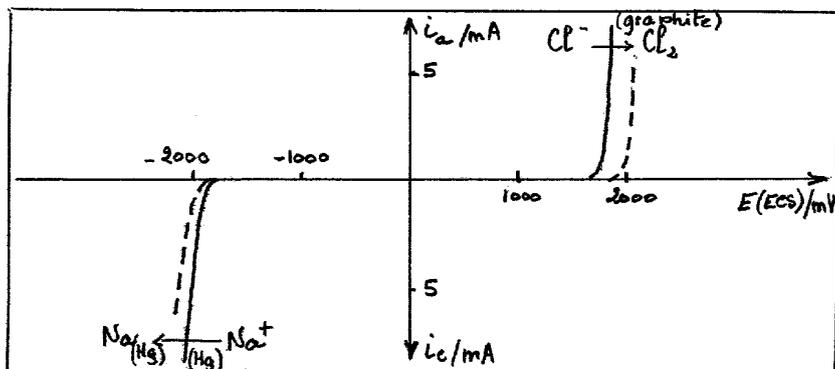
b - Étude de l'oxydation des ions Cl^- sur graphite

Cellule électrochimique :

- solution de chlorure de sodium à 1 mol.L^{-1} ,
- électrode de travail : graphite (une mine de crétérium épaisse fait très bien l'affaire),
- électrode auxiliaire en platine,

Aucun doute ne peut subsister quant à l'espèce oxydée lorsque l'on sent l'odeur du dichlorure qui se dégage à l'anode.

c - Courbes obtenues



en pointillés: $\text{H}_2 \xleftarrow{(\text{Hg})} \text{H}_2\text{O}$
à $\text{pH}=14$

en pointillés: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(\text{graphite})} \text{O}_2$
à $\text{pH}=5$

d - Exploitation

En y superposant la courbe de réduction de H_2O sur mercure, en milieu basique, et celle de l'oxydation de H_2O en milieu neutre, les courbes obtenues permettent d'interpréter le choix de la cathode de mercure et l'anode de graphite dans l'électrolyse industrielle du chlorure de sodium*.

CONCLUSION

Ces courbes ont été réalisées par des élèves de section Technicien Supérieur Chimiste lors de séances de travaux pratiques consacrées à l'électrochimie analytique. Nous avons pu constater que ces manipulations leur ont permis de bien percevoir l'importance des phénomènes cinétiques et de pousser plus loin leur exploitation dans des domaines très divers tels que :

- l'application aux méthodes électrochimiques d'analyse (exploitation de réseaux de courbe $i = f(E)$),
- l'étude des phénomènes de corrosion et de passivation,
- la compréhension des conditions des électrolyses industrielles et de l'électrochimie préparative organique.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier M. André Tallec, Professeur à l'Université de Rennes pour ses conseils qui ont permis à ces manipulations de voir le jour.

* Ces choix sont actuellement différents : les anodes sont de plus en plus en titane ; le procédé à cathode de mercure est progressivement abandonné (voir B.U.P. n° 698, novembre 1987, p. 1101).