

## Notes sur l'électrode à hydrogène

---

L'électrode à hydrogène a été décrite en détail dans ces mêmes colonnes (B.U.P. 589, 375 - 1976) ainsi que son emploi dans des conditions particulières (B.U.P. 600, 573 - 1978). Il ne paraît donc pas nécessaire d'y revenir.

Dans un article récent (B.U.P. 625, 1201 - 1980) consacré en partie à une électrode à hydrogène « économique », M. J. MARPEAUX préconise l'emploi d'un fil de cuivre plongeant dans une solution molaire d'acide chlorhydrique dans laquelle on ménage un bulle-à-bulle d'hydrogène.

L'emploi d'un tel dispositif sans la plus extrême circonspection expose l'utilisateur à des difficultés certaines tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental. D'ailleurs, comme l'a fort justement remarqué M. MARPEAUX, « s'il n'y avait aucun inconvénient à substituer le cuivre au platine dans ce genre d'électrode, cela se saurait depuis longtemps... ».

### SOURCE D'HYDROGENE.

La production d'hydrogène à l'aide d'un appareil de KIPP ou assimilé est une méthode mal adaptée. En effet, le zinc commercial employé (à l'inverse des métaux de haute pureté, qui sont d'ailleurs fort chers !) contient des impuretés qui polluent l'hydrogène produit. Il est alors nécessaire d'éliminer les traces d'hydrogène sulfuré ou arsénié qui sont des poisons bien connus de l'électrode à hydrogène (en platine platiné) mais aussi de l'électrode de cuivre. Cette opération est effectuée en faisant passer le flux gazeux sur platine rhodié dans un four à 600°C ; elle présente des risques évidents, inacceptables pour une manipulation de Travaux Pratiques.

Par ailleurs, divers fournisseurs proposent des gaz industriels extrêmement propres, directement utilisables et livrés dans des contenueurs de volumes variés. Les détendeurs utilisés avec ces bouteilles permettent en outre de réguler très convenablement le flux gazeux. C'est la solution idéale.

Dans le cas où l'on est obligé de se contenter d'un appareil de KIPP, on peut utiliser le montage proposé dans le B.U.P. n° 509, p. 380 : lavage de l'hydrogène par le permanganate qui oxyde les

impuretés. On peut également effectuer un lavage au mercure qui précipite les impuretés soufrées et arseniées.

### L'ELECTRODE EN CUIVRE.

Le choix du cuivre comme métal constituant l'âme de l'électrode est fort discutable. Certes, le prix de revient du dispositif se trouve affaibli, mais il faut considérer qu'une électrode de platine même platiné peut servir indéfiniment, à la condition de prendre des précautions assez peu contraignantes :

- éviter d'abraser le platinage,
- conserver la partie active de l'électrode plongée dans l'eau.

Les inconvénients présentés par le cuivre sont liés :

- à la réactivité du cuivre dans le milieu,
- à l'état de surface du fil.

### COMPLEXES HALOGENES DU CUIVRE.

Si l'on s'en tient aux seules valeurs des potentiels standards relatives aux systèmes de l'hydrogène et du cuivre  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  ou  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$ , une solution acide à anion non oxydant est sans action sur le cuivre, et l'on enseigne justement aux jeunes élèves que le cuivre n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. Pourtant, si l'on effectue l'expérience en disposant un morceau de cuivre dans  $\text{HCl}$  fumant (le produit de densité 1,18 est environ 14 N), on constate au bout de quelques minutes l'apparition d'une faible coloration jaune indiquant la présence de complexe  $\text{CuCl}_2^-$ .

L'examen des diagrammes de POURBAIX [1], c'est-à-dire des diagrammes donnant le potentiel standard apparent en fonction du cologarithme décimal de l'activité des ions chlorure  $p\text{Cl}^-$ , indique qu'en milieu chlorure très concentré, la valeur du potentiel standard apparent du système  $\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}$  décroît et devient négative lorsque l'activité des ions  $\text{Cl}^-$  augmente. Dans ces conditions, l'oxydation du cuivre par les protons est thermodynamiquement possible. La concentration en chlorure correspondant à l'inversion des potentiels n'est pas toujours commode à déterminer dans la mesure où certains diagrammes sont tracés en «  $-\log a(\text{Cl}^-)$  », d'autres en «  $-\log c(\text{Cl}^-)$  » et pour des concentrations/activités totales variables en cuivre. En milieu très concentré, activité  $a(\text{Cl}^-)$  et concentration  $c(\text{Cl}^-)$  peuvent prendre des valeurs très différentes puisque le coefficient d'activité  $\gamma(\text{Cl}^-) = a(\text{Cl}^-)/c(\text{Cl}^-)$  est très éloigné de l'unité.

Par ailleurs, il faut tenir compte des traces d'impuretés dans le métal ou d'oxydants dans la solution ( $\text{O}_2$  dissous) qui peuvent

faciliter la réaction d'oxydation du cuivre dans des milieux plus dilués en chlorure, par exemple en solution molaire d'acide chlorhydrique. Mais surtout, l'espèce thermodynamiquement stable du cuivre (I) en solution de chlorure 1 M est  $\text{CuCl}$ . Le dépôt de ce précipité sur l'électrode de cuivre risque d'en entraîner la passivation.

En milieu chlorure dilué (par exemple pour :

$$a(\text{Cl}^-) \approx c(\text{Cl}^-) < 10^{-3}),$$

la complexation du cuivre n'intervient pratiquement plus et le système rédox principal est le couple  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}$  dont le potentiel est indépendant du pH pour  $\text{pH} < 3$ .

### REPONSE DE L'ELECTRODE AU pH.

Une des propriétés caractéristiques de l'électrode à hydrogène est d'être indicatrice de pH. Si l'équilibre :

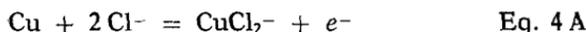
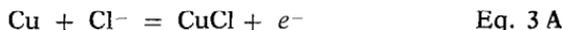


est réalisé, l'électrode prend un potentiel  $E$  donné par la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} + (RT/2F) \cdot \ln a(\text{H}^+)^2/f(\text{H}_2) \quad \text{Eq. 1 B}$$

dans laquelle la fugacité de l'hydrogène,  $f(\text{H}_2)$ , peut raisonnablement être assimilée à la pression, puisqu'on opère ordinairement dans des conditions proches de 1 atmosphère. Pour une pression d'hydrogène fixée, l'électrode est alors indicatrice de pH.

Considérons maintenant les divers équilibres rédox possibles relatifs au cuivre en milieu chlorure :



et les équations de Nernst correspondantes :

$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}} + RT/F \cdot \ln a(\text{Cu}^{++}) \quad \text{Eq. 2 B}$$

$$\left. \begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{CuCl}/\text{Cu}} - RT/F \cdot \ln a(\text{Cl}^-) \\ E &= E^{\circ}_{\text{CuCl}_2/\text{Cu}} + 2,3 RT/F \cdot p\text{Cl}^- \end{aligned} \right\} \text{Eq. 3 B}$$

$$\left. \begin{aligned} E &= E^{\circ}_{\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}} + RT/F \cdot \ln a(\text{CuCl}_2^-)/a(\text{Cl}^-)^2 \\ E &= E^{\circ}_{\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}} + \dots \\ &\dots RT/F \cdot \ln a(\text{CuCl}_2^-) + 2,3 RT/F \cdot 2 p\text{Cl}^- \end{aligned} \right\} \text{Eq. 4 B}$$

Les relations 2 B, 3 B, 4 B indiquent que le potentiel de l'électrode varie avec l'activité des chlorures en  $O \cdot pCl^-$ ,  $k \cdot pCl^-$  ou  $k \cdot 2 pCl^-$  pour des milieux de plus en plus riches en chlorure. Lorsque les équilibres 3 A ou 4 A sont prépondérants, l'électrode est indicatrice de chlorure. Il faut alors savoir si l'acidité du milieu est exclusivement due à HCl et si la relation  $a(Cl^-) = a(H^+)$  est constamment vérifiée, ce qui n'est naturellement pas le cas si l'on effectue un titrage par une base, ou si l'on opère en présence de chlorures alcalins pour fixer la force ionique.

Ces remarques conduisent déjà à restreindre fortement les cas d'utilisation de l'électrode « économique ». D'autres arguments vont maintenant être développés, qui tendent aux mêmes conclusions.

#### ETAT DE SURFACE DE L'ELECTRODE.

L'électrode à hydrogène classique est constituée par un métal inerte, le platine, recouvert électrochimiquement d'une mousse de platine qui a pour effet de catalyser la réaction 1 A. C'est cette mousse de platine que l'on appelle noir de platine. Le noir de palladium convient également, mais son activité catalytique est moindre que celle du platine divisé.

On admet que, comme toute électrode fonctionnant avec de l'hydrogène gazeux, l'électrode à hydrogène met en jeu de l'hydrogène atomique. Le processus général implique quatre étapes :

- transport de matière :  $(H^+_{aq})_{solution} \rightarrow (H^+_{aq})_{electrode}$ ,
- transfert de charge :  $(H^+_{aq})_{electrode} + e^- \rightarrow H_{adsorbe} + H_2O$ ,
- réaction superficielle :  $2 H_{adsorbe} \rightarrow H_{2\ electrode}$ ,
- transport de matière :  $H_{2\ electrode} \rightarrow H_{2\ atmosphere}$ .

Cela revient à considérer que l'équilibre 1 A résulte des équilibres 1 A' et 1 A'' :



Le rôle du catalyseur consiste à accroître la pression de l'hydrogène atomique, et par suite à assurer la réversibilité de l'électrode, car il est admis que la réaction 1 A' constitue l'étape cinétique déterminante du processus global.

L'activité catalytique du noir de platine dépend, ainsi que R. BATES le rappelle dans un ouvrage désormais classique [2], de la nature du support et de l'état de la surface. C'est pour cette raison qu'il convient d'apporter le plus grand soin à l'opération

de platinage déjà décrite (B.U.P. 589, 375 - 1976) et, une fois celle-ci réalisée, à la protection de l'électrode contre toute abrasion de la surface active.

Divers supports ont été utilisés avec succès, qu'il s'agisse de métaux comme le palladium, l'or ou l'iridium ou de graphite poreux chargé en platine divisé. Dans cette dernière réalisation, le flux gazeux est forcé au travers du graphite.

Un autre dispositif a également été testé en Laboratoire de Recherches. Il repose sur l'emploi de « getters » industriels. Ces éléments de titane ont la propriété de désorber l'hydrogène fixé à chaud, ce qui permettrait *a priori* de s'affranchir de la source gazeuse et surtout de disposer d'une auto-régulation du débit de  $H_2$  qui est gouverné par la vitesse de désorption. Toutefois, les résultats obtenus n'ont pas confirmé les espoirs placés dans ces systèmes.

La meilleure façon de disposer d'un catalyseur d'activité reproductible est de n'en pas mettre du tout ! C'est ainsi que de nombreux métaux polis ont été essayés pour réaliser des électrodes à hydrogène. Les expériences ont rapidement montré qu'il était nécessaire d'activer mécaniquement les surfaces d'électrode pour approcher les résultats obtenus avec une électrode de platine platiné.

## CONSIDERATIONS ELECTROCHIMIQUES.

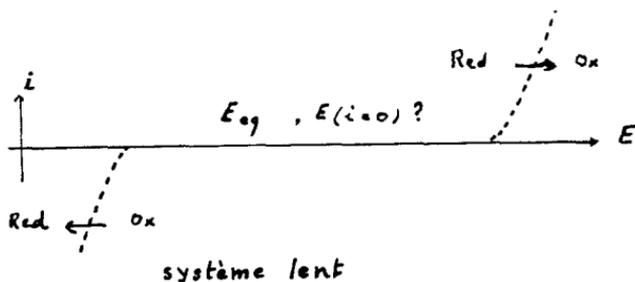
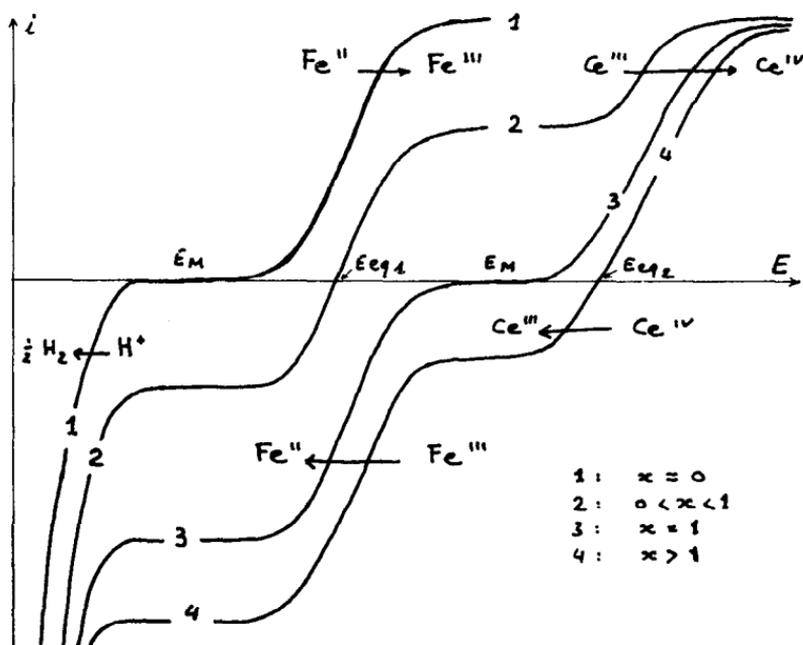
### 1. Potentiel d'équilibre, potentiel mixte, potentiel à courant nul.

Lors de titrages potentiométriques à courant nul, ou de mesures de f.é.m. de piles, le circuit électrique qui comporte le voltmètre, l'électrode de référence, la solution et l'électrode indicatrice n'est traversé par aucun courant. L'électrode indicatrice, en équilibre avec la solution, en prend le potentiel  $E_{eq}$ . Ce potentiel n'est pas toujours identique à la valeur particulière  $E(i = 0)$  du potentiel nernstien. Examinons en effet les différents cas possibles :

- le potentiel de la solution dépend d'un seul couple,
- ce système électrochimique est très lent, c'est-à-dire que la vitesse de transfert de matière est très grande devant la vitesse de transfert de charge. Alors  $E(i = 0) \neq E_{eq}$ ,
- ce système électrochimique est, soit très rapide, soit ni lent ni rapide. Alors  $E(i = 0) = E_{eq}$ ,
- le potentiel de la solution dépend de deux couples différents : deux réactions d'électrode se produisent simultanément en mettant en jeu deux systèmes électrochimiques différents, de

telle sorte que le courant anodique lié à une réaction compense exactement le courant cathodique lié à l'autre. Il s'établit alors un potentiel mixte  $E_M$  mal défini, qui n'a aucun rapport avec un potentiel nernstien.

Un exemple classique, le titrage de Fe(II) par Ce(IV), permet d'illustrer certaines des situations décrites. On considèrera que Fe(III)/Fe(II) et Ce(IV)/Ce(III) sont tous deux des systèmes rapides, et on désignera par  $x$  la fraction de Fe(II) titrée.



X	Composition de la solution	Réactions électrochimiques	Potentiel
x=0	Fe(II): C	Fe(II) → Fe(III) H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub>	mixte
0 < x < 1	Fe(II): C(1-x) Fe(III): Cx Ce(III): Cx	Fe(II) = Fe(III) Ce(III) → Ce(IV)	E <sub>eq1</sub> = E(i=0) <sub>1</sub>
x=1	Fe(II) ≈ 0 Fe(III): C Ce(III): C	Fe(III) → Fe(II) Ce(III) → Ce(IV)	mixte
x > 1	Fe(III): C Ce(III): C Ce(IV): C(x-1)	Ce(III) = Ce(IV)	E <sub>eq2</sub> = E(i=0) <sub>2</sub>

Les courbes courant-tension correspondantes sont reportées sur la figure ainsi que le cas d'un système électrochimique très lent.

Dans le cas très précis de l'électrode à hydrogène « économique », il convient de s'interroger sur le potentiel pris par l'électrode, dans la mesure où les systèmes des complexes chlorurés du cuivre se superposent au système de l'hydrogène.

## 2. Surtension de l'hydrogène et loi de Tafel.

Nous venons d'examiner le cas des potentiométries à courant nul et de souligner les problèmes que posait l'emploi de l'électrode « économique » dans ces situations. Il faut maintenant considérer le cas où la pile débite et où par suite  $i \neq 0$ .

Une surface d'électrode dotée d'un pouvoir catalytique médiocre pour la réaction 1 A' présente une certaine surtension pour le système de l'hydrogène. Cette surtension  $\eta_H$  mesure l'écart entre le potentiel  $\epsilon$  auquel se produit la réduction de H<sup>+</sup> à l'électrode (avec un courant non nul) et le potentiel nernstien à l'équilibre  $E_{eq}$ . En d'autres termes,  $\eta_H$  peut être considérée comme une mesure directe de l'irréversibilité de l'hydrogène sur l'électrode considérée. La valeur de  $\eta_H$  dépend naturellement de la nature du métal de l'électrode : on constate une certaine corrélation entre l'activité catalytique et la surtension d'hydrogène. C'est ainsi que dans le classement par ordre de surtension

d'hydrogène croissante, le platine et le palladium sont voisins, tandis que le cuivre et, à plus forte raison le plomb, présentent des surtensions notables.

Lorsque l'on n'opère pas à courant nul, la surtension observée dépend de la densité de courant mise en jeu au cours de l'évolution du système de l'hydrogène. Pour un potentiel d'électrode voisin du potentiel d'équilibre :

$$\eta = R \cdot i$$

mais pour des potentiels plus éloignés, la relation entre surtension et densité de courant prend une forme semi-logarithmique appelée loi de Tafel :

$$\eta = a + b \cdot \log i.$$

Les coefficients  $a$  et  $b$  indiquent la différence de comportement du système de l'hydrogène sur l'électrode de métal considéré. A titre d'exemple, le tableau suivant reporte les valeurs de  $a$  et  $b$  relatives à divers métaux et à des solutions acides.

Métal :	Pt	Pd	Au	W	Ti	Cu	Hg	Pb
$a$ :	0,10	0,24	0,40	0,43	0,82	0,87	1,41	1,56
$b$ :	0,03	0,03	0,12	0,10	0,14	0,12	0,114	0,11

Ces données sont à rapprocher des courbes voltampérométriques de réduction de  $H^+$  sur différents métaux. Il est bien connu en effet que la réduction d'une solution acide donnée sur diverses électrodes s'effectue à des potentiels différents. En particulier, la réduction des protons sur mercure (qui constitue l'électrode de choix pour les polarographistes) est réalisée à des potentiels beaucoup plus négatifs que lorsqu'on opère sur électrode tournante de platine poli.

De manière plus générale, on peut rappeler que si la position de la courbe de réduction d'un élément donné dépend de la nature de l'électrode, réciproquement pour une électrode donnée, la position de la courbe voltampérométrique dépend de l'élément considéré et des conditions opératoires (acidité, complexation...).

## EN CONCLUSION...

Il convient de s'interroger sur le type de renseignement que l'on peut attendre de l'emploi d'une électrode de cuivre comme support d'une électrode à hydrogène « économique ». Cette électrode est-elle destinée à des mesures de pH ou à fournir un potentiel de référence ?

Son emploi comme indicatrice de protons a été examiné (cf. supra) et critiqué dans la mesure où l'influence des ions  $\text{Cl}^-$  ne peut être écartée ; des manipulations complémentaires effectuées à l'aide de solutions tamponnées ne contenant pas de chlorures sont toutefois nécessaires pour établir si le potentiel qu'elle prend est un potentiel mixte.

L'utilisation de cette électrode « économique » comme référence de potentiel appelle également des réserves. Des manipulations ont montré que la mise en œuvre de cette électrode était délicate. Nous avons mesuré la d.d.p. existant entre une électrode « économique » et une électrode à hydrogène classique ou une électrode à chlorure d'argent plongeant toutes trois dans une solution chlorhydrique molaire. Nous avons trouvé sur plusieurs essais respectivement 377 et 158 mV. Nous avons vérifié que le potentiel se stabilisait rapidement entre l'électrode à hydrogène classique et l'électrode à  $\text{AgCl}$ , mais mettait beaucoup plus longtemps pour atteindre une valeur fiable entre l'électrode « économique » et l'électrode à  $\text{AgCl}$ . De plus, l'effet du débit de  $\text{H}_2$  est sensible dans ce cas, alors qu'un critère de bon fonctionnement d'une électrode à hydrogène classique est justement que la réponse n'est pas affectée par l'arrêt du débit gazeux. La différence de potentiel observée entre les deux électrodes à hydrogène (377 mV, soit près de 6,5 unités pH équivalentes) montre que l'électrode « économique » ne peut être raisonnablement utilisée à la place d'une électrode à hydrogène classique pour déterminer des potentiels standards... à moins que l'emploi d'un dispositif expérimental particulier ne compense exactement (et fortuitement) cette d.d.p. de 0,4 V.

Outre les problèmes pédagogiques que la mise en œuvre de l'électrode « économique » soulève, et sous toutes les réserves qui viennent d'être énoncées, il demeure possible d'utiliser l'électrode « économique », non comme référence primaire, mais comme référence secondaire, encore qu'on puisse lui préférer une toute classique électrode au calomel saturé.

Rappelons enfin que bien que le platine soit un métal cher, la quantité nécessaire à la confection d'une électrode est très faible (2 cm environ d'un fil de  $\varnothing$  0,8 mm).

Jean-Louis BRISSET,

(Service d'Enseignement de Chimie analytique,  
Université P.-et-M.-Curie - Paris VI).

## REFERENCES

- [1] G. CHARLOT. — *L'analyse qualitative et les réactions en solution*. Masson, Paris (1963).
- A. DUBOIS-SALMON. — *Chimie (Classes de Mathématiques spéciales P, P')* Tome 3. Masson, Paris (1977).
- [2] R. BATES. — *Determination of pH ; Theory and Practice*. Wiley-Interscience, New-York (1973).
-