

TP DE CHIMIE N°3 : ELECTROCHIMIE

Extrait du programme officiel :

Nature, méthode, notions et contenus	Capacités exigibles
8.2 Étude cinétique des réactions d'oxydo-réduction : courbe courant-potentiel	
Courbes courant-potentiel sur une électrode en régime stationnaire : <ul style="list-style-type: none"> – surpotentiel – systèmes rapides et systèmes lents ; – nature de l'électrode ; – courant limite de diffusion ; – vagues successives ; – domaine d'inertie électrochimique du solvant. 	Décrire le montage à trois électrodes permettant de tracer des courbes courant - potentiel. Relier vitesse de réaction électrochimique et intensité du courant. Identifier le caractère lent ou rapide d'un système à partir des courbes courant-potentiel. Identifier les espèces électroactives pouvant donner lieu à une limitation en courant par diffusion. Identifier des paliers de diffusion limites sur des relevés expérimentaux. Relier, avec la loi de Fick, l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du réactif et à l'aire de la surface immergée de l'électrode. Tracer l'allure de courbes courant-potentiel de branches d'oxydation ou de réduction à partir de données fournies, de potentiels standard, concentrations et de surpotentiels. Tracer et exploiter des courbes courant-potentiel.
8.3. Stockage et conversion d'énergie dans des dispositifs électrochimiques	
Stockage et conversion d'énergie chimique.	Étudier le fonctionnement d'une pile ou d'un électrolyseur pour effectuer des bilans de matière et des bilans électriques.
8.4. Corrosion humide ou électrochimique	
Protection contre la corrosion : <ul style="list-style-type: none"> – revêtement ; – anode sacrificielle ; – protection électrochimique par courant imposé. Passivation	Exploiter des tracés de courbes courant-potentiel pour expliquer qualitativement : <ul style="list-style-type: none"> – la qualité de la protection par un revêtement métallique ; – le fonctionnement d'une anode sacrificielle. Interpréter le phénomène de passivation sur une courbe $i = f(E)$ Mettre en œuvre un protocole illustrant les phénomènes de corrosion et de protection.

Chaque binôme fait la partie III du TP, ainsi que soit la partie I, soit la partie II du TP.

BARRY Yoni	11	I	KHELIFA Aksel	21	II
Capon Romain	11	I	SELLOUM Israe	21	II
BA Coumba	12	I	ROY Inès	22	I
JOURHI Yassine	12	I	SEYE Warren	22	I
HIGELIN Antoine	13	II	KESSLER Ludovic	23	II
HUSSER Ugo	13	II	VERNIN Marceau	23	II
JONAS Evan	14	I	LOMBARD Lisa	24	I
TREFONSKI Lucas	14	I	PINERO Ainoa	24	I
BEUCHER Flora	15	I	EHRET Raphaël	25	I
VUILLEMIN Célia	15	I	WACHE Edgar	25	I
FRANCISCO Matthias	16	II	AGODY Antoine	26	II
YENI Serhat	16	II	SONDAG Virgile	26	II
ROY Paul	17	II	SEYIFOU Yanis	27	I

Données pour tout le TP à 25°C et pH = 0 :

Couple	$\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$	$\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) / \text{Pb}(\text{s})$	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) / \text{Ni}(\text{s})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$
E° (V)	1,36	1,23	0,34	0,00	- 0,13	- 0,25	- 0,44	- 0,76

I- COURBE INTENSITE-POTENTIEL D'UNE ELECTRODE DE PLATINE DANS UNE SOLUTION DE FE (III) / FE (II)

But de la manipulation :

On va étudier le potentiel d'une électrode de 3^{ème} type, en platine, souvent dite *électrode inerte*, plongeant dans une solution aqueuse contenant des ions hexacyanoferrate II (ions de formule $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, encore appelés ions ferrocyanure) et des ions hexacyanoferrate III (ions de formule $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, encore appelés ions ferricyanure), lorsque cette électrode est parcourue par un courant continu d'intensité i . Le pH de cette solution est de 5, on prendra les pressions partielles de tous les gaz mis en jeu égales à 1 bar. Une électrode inerte est le lieu des échanges des électrons, ce n'est ni un produit, ni un réactif chimique, par contre sa présence est indispensable pour permettre l'échange des électrons entre l'oxydant et le réducteur.

Remarque :

L'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est formé par l'association d'un ion Fe^{2+} et de 6 ions cyanure CN^- . Par conséquent, par la suite, dans un souci de simplification, l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sera noté **Fe II**.

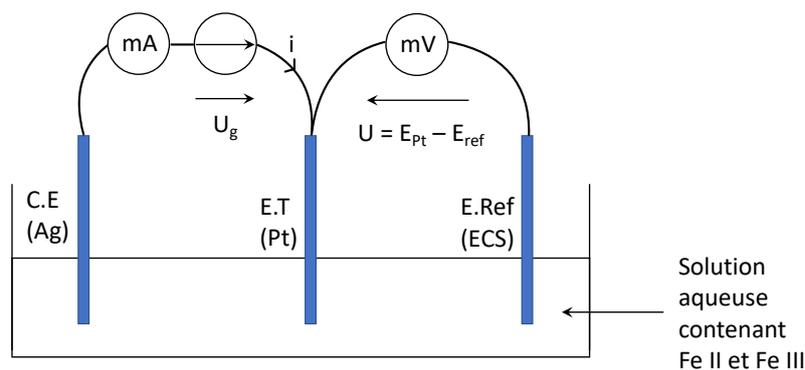
De même, l'ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ étant formé par l'association d'un ion Fe^{3+} et de 6 ions cyanure CN^- , il sera noté **Fe III** par la suite.

Préparation :

- Q1-**
- Quels sont les couples oxydant-réducteur en présence dans la solution ? On n'oubliera pas les couples de l'eau !
 - Ecrire la demi-équation électronique relative à chaque couple oxydant-réducteur et la formule de Nernst associée.
 - Sachant que $E^\circ(\text{Fe III} / \text{Fe II}) = 0,35 \text{ V}$ à 25 °C, placer les couples oxydant-réducteur sur une échelle de potentiel standard et souligner les réactifs en présence.

1- Mode opératoire

- Noter la couleur de la solution aqueuse d'ion ferrocyanure (Fer II) ainsi que celle d'ion ferricyanure (Fer III).
- Dans un bécher de 150 mL, mélanger $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de ferricyanure (Fer III) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de ferrocyanure (Fer II) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Réaliser le montage à 3 électrodes ci-après.



E.T. : électrode de travail. C'est l'électrode de platine Pt qu'on est en train d'étudier.

E.Ref : électrode de référence (électrode dont le potentiel est constant). C'est l'électrode au calomel saturé ECS. L'électrode de référence est nécessaire pour mesurer la tension $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}}$ et pour en déduire le potentiel de l'électrode de platine $E_{\text{Pt}} = E_{\text{E.T.}}$. Donnée à 25 °C : $E_{\text{ref}} = E_{\text{ECS}} = 0,242 \text{ V}$

C.E : contre – électrode (en argent Ag). La contre-électrode sert uniquement à assurer le passage du courant électrique dans la solution et à fermer le circuit.

Préparation :

Q2- Si le courant qui arrive à l'électrode de platine est positif, montrer que cette électrode est le siège de réactions d'oxydation, et qu'elle se comporte donc comme une anode. Faire un schéma de l'électrode et représenter les échanges électroniques qui ont lieu.

Quelles sont les deux réactions d'oxydation qui peuvent se produire ?

Donner un ordre de grandeur du potentiel de ces deux couples lorsque $i = 0$, en utilisant la formule de Nernst.

Lorsque ces réactions ont lieu, dans quel sens varie le potentiel des couples mis en jeu ?

Comparer le potentiel du couple lorsque $i > 0$ au potentiel du couple lorsque $i = 0$.

Q3- Si le courant qui arrive à l'électrode de platine est négatif, montrer que cette électrode est le siège de réactions de réduction, et qu'elle se comporte donc comme une cathode. Faire un schéma de l'électrode et représenter les échanges électroniques qui ont lieu.

Quelles sont les deux réactions de réduction qui peuvent se produire ?

Donner un ordre de grandeur du potentiel de ces deux couples lorsque $i = 0$, en utilisant la formule de Nernst.

Lorsque ces réactions ont lieu, dans quel sens varie le potentiel des couples mis en jeu ?

Comparer le potentiel du couple lorsque $i < 0$ au potentiel du couple lorsque $i = 0$.

Le branchement effectué (E.T branchée sur la borne positive du générateur) fait de l'électrode de travail l'ANODE ; l'intensité i mesurée est donc $i_{anodique} = i_a$.

Préparer un tableau de valeurs pour i , U et E_{ET} permettant de tracer le graphe $i = f(E_{ET})$ **simultanément** à la prise des mesures.

➤ En faisant varier **lentement** le courant i de 0 à 2 mA, enregistrer les valeurs du courant $i > 0$ et les valeurs de U . *Les mesures prises ici sont des mesures dynamiques : il ne faut pas attendre une valeur stable reflétant un état d'équilibre thermodynamique (la solution ne doit pas être agitée pendant les mesures).*

➤ Recommencer la même manipulation avec le même système, en notant les valeurs de i et U dans le **même tableau**, mais en faisant jouer à l'électrode de travail le rôle de CATHODE $i < 0$ (*il suffira de modifier le sens de variation de la tension du générateur à partir de la valeur $i = 0$*)

2- Exploitation des résultats

Q4- Repérer les différentes parties de la courbe $i = f(E_{ET})$. Indiquer quelles réactions ont lieu sur l'électrode de travail dans chaque domaine.

Q5- La valeur du potentiel $E_{ET} = E_{Pt}$ pour $i = 0$ est-elle en accord avec celle calculée avec la formule de Nernst ?

II- NICKELAGE DU CUIVRE

Le nickel est un métal gris argenté qui possède une très bonne résistance à la corrosion. La majorité des utilisations du nickel découle de cette propriété. On peut ainsi fabriquer des alliages métalliques ayant une faible sensibilité à la corrosion ou recouvrir d'une couche protectrice d'autres métaux ou alliages sensibles à l'oxydation.

Dans cette partie du TP, on va déposer une couche de nickel sur une électrode en cuivre en électrolysant une solution de nickel (II), appelée solution de Watt.



Applique finition nickel brillant

Préparation :

Q1- Peut-on obtenir un dépôt de nickel Ni_(s) sur du cuivre Cu_(s) par simple trempage d'une lame de cuivre dans une solution aqueuse de sulfate de nickel (Ni²⁺, SO₄²⁻) ?

Q2- Une réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou provoquée ?

Données : Masses molaires M(Cu) = 63,4 g.mol⁻¹ ; M(Ni) = 58,7 g.mol⁻¹

Principaux constituants d'un bain de nickelage :

La plupart des solutions électrolytiques commerciales utilisées pour le nickelage sont basées sur le bain de Watt (du nom de son auteur) de composition :

- Sulfate de nickel : NiSO ₄ , 6 H ₂ O (M = 262,85 g.mol ⁻¹)	240 g/L
- Chlorure de nickel : NiCl ₂ , 6 H ₂ O (M = 237,69 g.mol ⁻¹)	20 g/L
- Acide borique : H ₃ BO ₃	20 g/L

Rôle des agents minéraux :

- Sulfate de nickel : source essentielle des ions Ni²⁺. Ce composé est relativement peu cher.
- Chlorure de nickel : constitue un apport d'ions Cl⁻ dont le rôle est d'augmenter la conductivité de la solution.
- Acide borique : il permet de tamponner le bain à un pH voisin de 5 dans le film cathodique. Sans ce composé la réduction des protons, qui s'accroît relativement avec la densité de courant et l'acidité du bain, conduirait à une élévation de pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde de nickel.

But de la manipulation :

- Tracer les courbes intensité-potential des électrodes utilisées lors de l'électrolyse de la solution de Watt afin de déterminer la différence de potentiel à appliquer pour réaliser le nickelage du cuivre.
- Réaliser l'électrodéposition du nickel sur le cuivre, déterminer la masse de nickel déposée et le rendement de l'électrolyse.

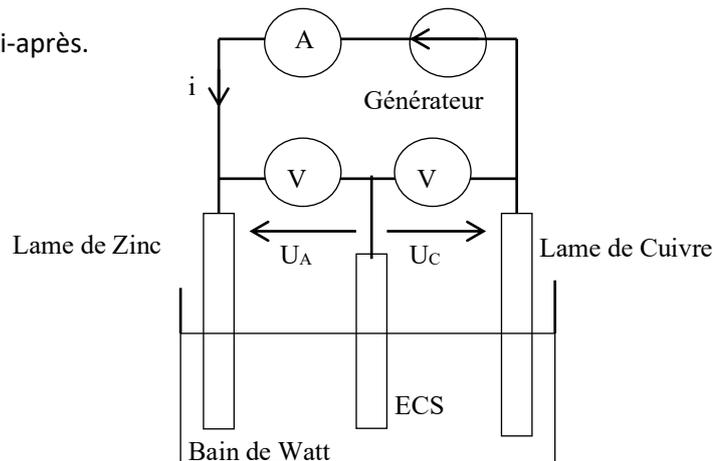
ATTENTION DANGER : Vous allez manipuler des conducteurs électriques non isolés (les électrodes) alors qu'ils sont parcourus par un courant de quelques centaines de milliampères.

Vous ne devez en aucun cas toucher ces électrodes tant que l'alimentation est en fonctionnement.

1- Tracé des courbes intensité-potential des électrodes

a- Montage

➤ Réaliser le montage schématisé ci-après.



Dans un bécher de 150 mL, immerger au maximum les plaques de zinc et de cuivre dans la solution contenant les ions Ni^{2+} (bain de Watt).

La lame de cuivre est reliée à la borne négative du générateur de tension constante, la lame de zinc à la borne positive.

L'électrode au calomel saturé (ECS) est une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu : à 25 °C, $E_{\text{ECS}} = 0,242 \text{ V}$

Préparation :

Q3- Dessiner sur le schéma le sens de déplacement des électrons. Justifier que l'électrode de cuivre est une cathode, lieu de la réduction et que l'électrode de zinc est une anode lieu de l'oxydation.

ATTENTION : vérifier soigneusement le montage avant la mise sous-tension.

b- Manipulations

➤ Régler le générateur pour que le courant débité soit environ de 500 mA, relever les valeurs de i , U_C et U_A en faisant diminuer i jusqu'à annuler le courant.

Remarque : Les mesures prises ici sont des mesures dynamiques : il ne faut pas attendre de valeurs stables reflétant un état d'équilibre thermodynamique (la solution ne doit pas être agitée pendant les mesures).

c- Exploitation des mesures

On a mesuré, pour différentes valeurs de i , $U_A = E_{\text{Zn}} - E_{\text{ECS}}$ et $U_C = E_{\text{Cu}} - E_{\text{ECS}}$ (avec $E_{\text{ECS}} = 0,242 \text{ V}$).

Par convention, le courant qui arrive à l'anode $i_A = i$ est compté positivement et le courant qui part de la cathode $i_C = -i_A = -i$ est compté négativement.

➤ Tracer sur un même graphique les courbes intensité-potential des deux électrodes, à savoir $i_A = f(E_{\text{Zn}})$ et $i_C = f(E_{\text{Cu}})$.

Q4- Déterminer, à partir de ces courbes, la différence de potentiel à appliquer entre les deux électrodes, pour que le courant d'électrolyse soit de 400 mA.

2- Electrodeposition du nickel

a- Protocole et mesures

- Décaper à nouveau les deux plaques.
- Sécher soigneusement la plaque de cuivre avant de la peser.
- Simplifier le montage en retirant l'ECS et en ne conservant qu'un seul voltmètre afin de mesurer la différence de potentiel entre les deux plaques métalliques.

Préparation :

Q5- Représenter le schéma du montage.

Q6- Ecrire la demi-équation relative au couple $\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Ni}_{(\text{s})}$. Lors de cette électrolyse, sur quelle électrode le nickel doit-il se déposer ?

Q7- Exprimer la masse théorique de nickel déposée à l'instant t , $m_{\text{Ni}}(t)$ en fonction du temps t , de l'intensité du courant électrique et de la constante de Faraday F et de la masse molaire du nickel M_{Ni} . Pour cela :

- exprimer la charge Q échangée entre les électrodes au cours de l'électrolyse en fonction de l'intensité du courant électrique i et de la durée de l'électrolyse t ,
- puis exprimer la charge Q en fonction de la quantité de matière de nickel $\text{Ni}_{(\text{s})}$ déposé, du nombre d'électrons échangés dans chaque demi-équation redox et de la constante de Faraday F (qui correspond à la charge en valeur absolue d'une mole d'électrons),
- enfin en déduire l'expression de $m_{\text{Ni}}(t)$ en fonction de la durée de l'électrolyse t , de l'intensité du courant électrique, de la constante de Faraday F et de la masse molaire du nickel M_{Ni} .

➤ Imposer une différence de potentiel entre les deux électrodes permettant la circulation d'un courant de 400 mA pendant au moins 20 minutes. Cette intensité, ainsi que la durée de l'électrolyse, doivent être connues le plus précisément possible. L'intensité doit être stable, ajuster au besoin l'alimentation.

➤ Noter la masse de la plaque avant électrolyse, la différence de potentiel imposée entre les plaques, la valeur de l'intensité du courant et la durée de l'électrolyse.

➤ En fin d'électrolyse, sécher soigneusement mais **délicatement** la plaque de cuivre nickelé (éventuellement au sèche-cheveux ou à l'étuve) avant de la peser.

Q8- Commenter l'aspect de la plaque de cuivre. Qu'est-il arrivé à la plaque de zinc ?

Q9- Connaissant la masse de la plaque de cuivre de cuivre avant électrolyse et connaissant sa masse après électrolyse, en déduire la masse de nickel déposée.

On peut tenter de dissoudre le nickel en trempant la plaque de cuivre nickelée dans une solution acidifiée (par H_2SO_4) de sulfate de cuivre (II) (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration 1 mol.L^{-1} . Si ça ne marche pas, il faudra poncer !

Q10- Justifier que la plaque de cuivre peut retrouver son aspect initial par simple trempage dans une solution aqueuse de contenant des ions Cu^{2+} .

b- Détermination du rendement de l'électrolyse

Q11- A l'aide de la formule démontrée dans la question Q7, de la valeur de l'intensité du courant i au cours de l'électrolyse et de la durée de l'électrolyse t , calculer la masse de nickel Ni théoriquement déposée sur la plaque de cuivre.

Q12- Le rendement de l'électrolyse est défini comme le rapport de la masse de nickel déposé mesurée expérimentalement sur la masse de nickel déposé calculée théoriquement. Calculer la valeur du rendement de l'électrolyse.

III- EXPERIENCES DE CORROSION

But des manipulations : Mettre en évidence des situations où on observe le phénomène de corrosion métallique.

Préparation :

Q1- Pour chaque expérience envisagée ci-après :

- faire un schéma de la manipulation,
- tracer une échelle de potentiel standard avec les couples oxydant-réducteur en présence, souligner les réactifs et vérifier la possibilité thermodynamique de la réaction spontanée.

1- Action d'un acide fort concentré sur le zinc et le plomb

ATTENTION : DANGER ACIDE CONCENTRE : porter des lunettes et des gants.

➤ Plonger une plaque de Zn dans le bécher placé sous la hotte qui contient de l'acide chlorhydrique concentré (5 mol.L⁻¹).
Noter vos observations sur le schéma de la manipulation.

Q2- Émettre une hypothèse sur les produits de la réaction et écrire l'équation-bilan de la réaction ayant lieu.

➤ Retirer la plaque avec une pince. La rincer et la sécher.

➤ Plonger maintenant une plaque en plomb dans la solution d'acide. Observer.

Q3- Interpréter le résultat de cette expérience.

➤ Retirer la plaque, la rincer avant de la sécher.

2- Corrosion du fer

Pour mettre en évidence le phénomène de corrosion du fer, on utilisera une solution S déjà prête contenant à la fois :

- un réactif devenant bleu en présence d'ions Fe²⁺, permettant donc de prouver la présence d'ions Fe²⁺ ;
- de la phénolphthaléine qui est un indicateur coloré acido-basique incolore en milieu acide et rose en milieu basique ; la phénolphthaléine permet donc de mettre en évidence la présence d'ions OH⁻ en quantité significative.

ATTENTION : Ne pas jeter les solutions utilisées dans les expériences suivantes à l'évier, il faut les recycler.

a- Piles de corrosion

• Pile de corrosion Fe – Cu

➤ Verser dans un bécher un peu de la solution S déjà préparée.

➤ Mettre 2 plaques métalliques, l'une en fer Fe_(s) et l'autre en cuivre Cu_(s) dans ce bécher.

➤ Relier les deux plaques (à l'aide d'un fil électrique et de 2 pinces crocodiles) et observer ce qu'il se passe au niveau des deux électrodes. Prendre une photo.

Q4- Interpréter l'expérience : justifier les produits de réaction formés, écrire les demi-réactions électroniques à chaque électrode, en déduire l'équation-bilan de la réaction globale.

➤ Sortir les plaques et les nettoyer.

• Pile de corrosion Fe – Zn

➤ Répéter la même expérience que précédemment en remplaçant la plaque en cuivre Cu_(s) par une plaque en zinc Zn_(s).
Noter vos observations et prendre une photo.

Q5- Interpréter cette expérience : justifier les produits de réaction formés, écrire les demi-réactions électroniques à chaque électrode, en déduire l'équation-bilan de la réaction globale.

Q6- Quelles sont les différences entre ces 2 expériences ? Que peut-on en déduire quant à la protection du fer contre la corrosion ?

b- Corrosion différentielle, expérience de la goutte d'Evans

- Dans un tube à essai, verser un peu de la solution S.
- Déposer quelques gouttes de ce mélange (à l'aide d'une pipette compte-goutte en plastique) sur une plaque en acier décapée. Noter vos observations et prendre une photo.

Q7- Proposer une interprétation de ces observations.

- Plonger partiellement un clou décapé dans le tube à essai précédent contenant la solution S. Noter vos observations et prendre une photo.

Q8- Proposer une interprétation de ces observations.