

Quelques pistes de travaux pratiques pour introduire un cours d'électrochimie

Résumé Cet article présente quelques manipulations d'électrochimie réalisables dans les lycées au niveau BTS, IUT, CPGE ou à l'université. L'utilisation d'un matériel assez simple permet de se concentrer sur les phénomènes physico-chimiques et de dégager des comportements qualitatifs de cellules électrochimiques modèles. Cette approche permet également d'aborder quelques aspects plus quantitatifs relatifs à la formule de Nernst ou à la diffusion des ions à proximité des électrodes. L'étude des phénomènes électrochimiques au cours d'un dosage permet d'envisager diverses méthodes de suivi pour pallier les instabilités de potentiel parfois rencontrées lors de titrages potentiométriques.

Mots-clés Enseignement, électrochimie, courbe courant-potentiel, diffusion, formule de Nernst, titrage potentiométrique, titrage ampérométrique, travaux pratiques CPGE, licence.

Abstract Some practical courses to introduce electrochemistry

The aim of this article is to present few examples of experimental work in electrochemistry. Those provide a basis for reflexion for undergraduate students. Material and methods are simple in order to focus on the qualitative physics and chemistry of classical electrolytic systems. A quantitative study is proposed around the Nernst equation and diffusion phenomena near the electrodes. Titration techniques are discussed, with an emphasis on instabilities of the potential that sometimes occur during potentiometric titrations.

Keywords Teaching, electrochemistry, current-voltage curve, diffusion, Nernst equation, potentiometric titration, amperometric titration, practical work, licence.

État d'esprit

Le tracé de caractéristiques courant-potentiel est souvent présenté comme requérant un matériel spécifique (potentiostats munis de boucles de rétroactions, électrodes tournantes, réacteurs particuliers, etc.). Une approche consistant à utiliser les outils disponibles classiquement dans un lycée montre qu'on peut néanmoins illustrer de nombreux phénomènes avec un objectif de formation d'étudiants de niveau L1-L3 dans un cadre universitaire, BTS, IUT ou classes préparatoires aux grandes écoles (CPGE). On peut ainsi se concentrer sur les aspects physico-chimiques sans que les étudiants ne soient confrontés à un équipement nouveau qui ajoute à la confusion d'une discipline souvent perçue comme ardue. Les CPGE MP et PC [1] ont servi de cadre à une mise en situation qui ne sera pas discutée ici, l'objectif étant plutôt de proposer quelques bases techniques dont les enseignants pourront s'inspirer pour construire leurs propres pratiques.

Systèmes étudiés

Les caractéristiques courant-potentiel proposées permettent d'aborder différents aspects des programmes de CPGE. Plusieurs systèmes électrolytiques sont étudiés sur une électrode de platine (on peut envisager une complexité graduelle) :

- Étude de deux électrolytes : solution aqueuse d'acide sulfurique et solution aqueuse de chlorure de potassium :
- mise en évidence des murs du solvant,
- inactivité des ions sulfate,
- évolution de la position des murs de solvant en lien avec la résistivité du milieu,
- apparition d'une vague d'oxydation des ions chlorure,
- inactivité des ions potassium.

- Étude d'une solution aqueuse d'ions hexacyanoferrate(II) et (III) :

- paliers de diffusion,
- détermination d'un potentiel standard apparent,
- effet de l'agitation.
- Étude de l'évolution de la composition d'un milieu au cours d'un dosage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV} :
- détermination d'un potentiel standard apparent et formule de Nernst,
- systèmes rapides et lents,
- évolution du courant limite de diffusion avec la concentration au sein de la solution de l'espèce diffusante,
- justification des instabilités de potentiel au cours du titrage potentiométrique,
- techniques substitutives de titrage.

Matériel et méthodes

Les couples proposés (de type III, avec les constituants physico-chimiques des couples redox tous solubles dans la solution électrolytique) permettent d'envisager une électrode de platine comme électrode de travail ; elle sera utilisée pour toutes les études qui suivent sans que ce soit nécessairement repris. Les dimensions du fil de platine des électrodes classiquement disponibles dans les établissements d'enseignement conduisent à proposer l'utilisation d'une électrode de graphite comme contre-électrode. Celle-ci présente l'avantage d'une certaine inertie chimique (pour les potentiels envisagés) et d'une surface très supérieure à l'électrode de travail, ne limitant pas les échanges électroniques. Une électrode au calomel saturée, protégée par une allonge remplie d'une solution de nitrate de potassium, est utilisée comme électrode de référence (*figure 1*). On note qu'une électrode de référence $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ devrait pouvoir convenir. Par la suite, toutes les



Figure 1 - Électrodes utilisées (de gauche à droite) : électrode au calomel saturée avec allonge de protection, électrode de platine, électrode de graphite.

valeurs de potentiel sont néanmoins rapportées à l'électrode standard à hydrogène. Sauf indication contraire, le milieu est agité (par un turbulent et un agitateur magnétique) de façon suffisamment vigoureuse pour que les dégagements gazeux aux électrodes ne s'accumulent pas sous forme de grosses bulles, mais sans que des bulles issues de l'atmosphère ne viennent perturber le milieu en l'absence de dégagement. La commande et l'acquisition sont effectuées *via* une carte SYSAM SP5 connectée à un ordinateur équipé du logiciel LatisPro (figure 2a) ; ce dispositif permet d'imposer une rampe de tension entre l'électrode de travail et la contre-électrode (entre - 10 et + 10 V sur une durée de 30 s). La mesure de l'intensité du courant est envisagée par acquisition de la

tension aux bornes d'une résistance de 47Ω , valeur faible pour limiter la chute ohmique du dispositif. À ce titre, on veille également à placer l'électrode de travail et la contre-électrode au plus près l'une de l'autre (environ 0,5 cm, figure 2b) de façon à limiter la résistance de la portion de solution entre les deux électrodes.

On peut fournir le schéma du montage aux étudiants ou les laisser le concevoir sur la base du schéma général du montage à trois électrodes. Cette dernière option a été envisagée au cours de la séance qui a été proposée aux étudiants ; ils conçoivent assez vite un montage valable sur le papier (la réalisation peut requérir l'aide de l'enseignant). On peut utiliser le montage présenté à la figure 2c.

Étude de deux électrolytes

Solution d'acide sulfurique

On place le dispositif électronique précédent dans une solution d'acide sulfurique de concentration $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. La courbe associée est présentée à la figure 3. On observe des dégagements gazeux lors de l'excitation du système par la rampe de tension. La courbe obtenue a l'allure attendue. Ce premier exemple simple permet d'illustrer la notion de domaine d'inertie électrochimique du solvant, entre 0 et 1,6 V environ dans ce cas. L'étude de la position des murs de solvant en fonction du pH n'a pas donné satisfaction, malgré des tentatives pour maintenir la conductivité de la solution par ajout d'un électrolyte support (K_2SO_4) : la lecture d'une surtension limite à courant nul n'est pas aisée et l'erreur de lecture sur les courbes est supérieure à la variation de la surtension qu'on souhaite mesurer.

L'inertie redox des ions sulfate dans un tel milieu peut être abordée sans preuve formelle ; les valeurs des potentiels marquant les limites du domaine d'inertie électrochimique sont plus significatives des couples $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ que des couples envisageables pour les sulfates. La réduction possible de ceux-ci en soufre colloïdal (ou déposé sur l'électrode) n'est pas observée à l'échelle de l'expérience, que ce soit sur les courbes (où on aurait une vague de réduction à $i < 0$) ou par l'aspect du milieu qui reste limpide, non coloré.

Solution de chlorure de potassium

On effectue deux tracés pour des concentrations en KCl de $1,0$ et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 6,2$). On note bien que les électrodes doivent être maintenues à distance constante si on

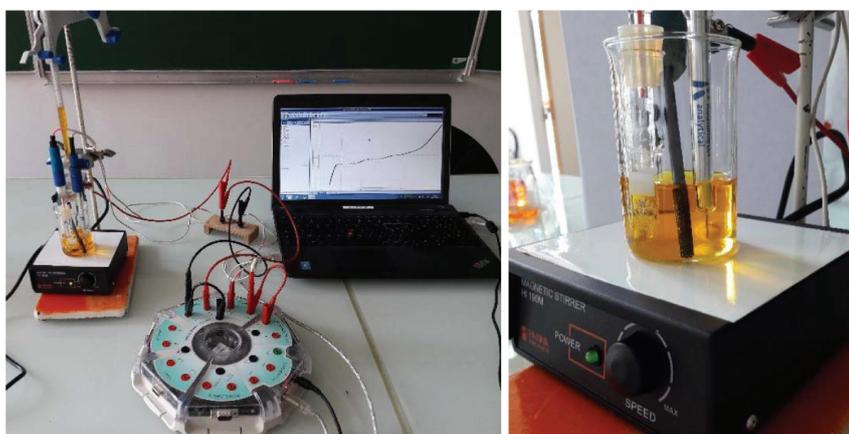
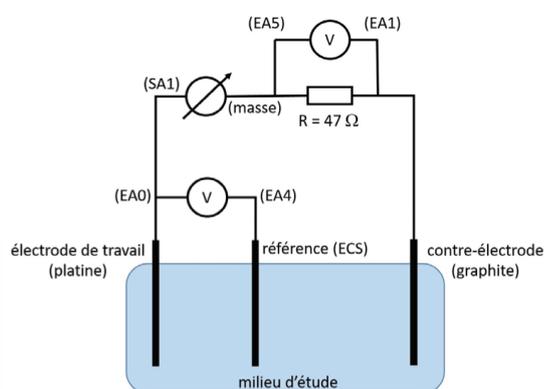


Figure 2 - Montage utilisé pour l'acquisition des caractéristiques courant-potential (de gauche à droite) : photo du dispositif ; disposition des électrodes ; schéma de principe (ECS : électrode au calomel saturée).



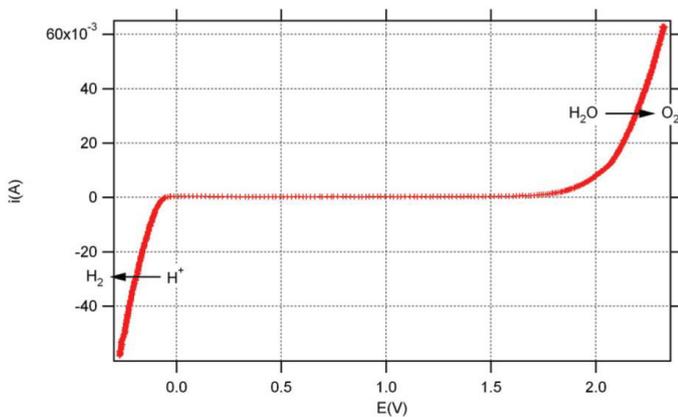


Figure 3 - Caractéristique courant-potential d'une solution de H_2SO_4 de $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

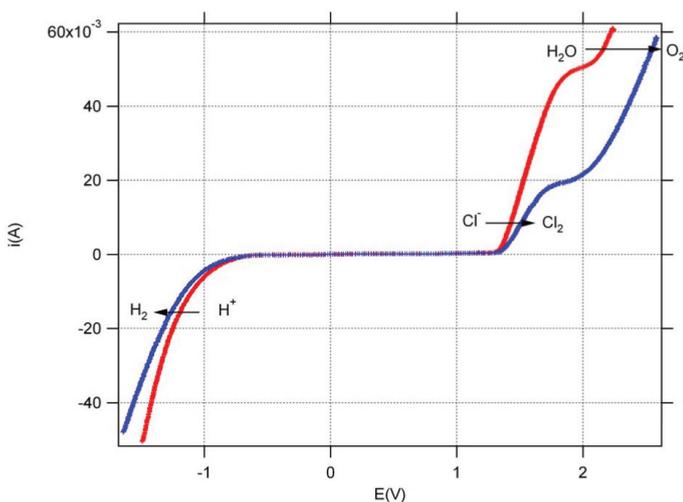


Figure 4 - Caractéristique courant-potential d'une solution de KCl de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (en rouge) et $5,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (en bleu).

veut pouvoir comparer les résultats des deux acquisitions. Les courbes obtenues (figure 4) permettent de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- le domaine d'inertie électrochimique du solvant (l'eau) est modulé par la nature du support électrolytique : entre -0,5 et 1,2 V ;

- l'oxydation des ions chlorure en dichlore ($i > 0$; $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$) est bien visible à partir de 1,2 V, affectée par la concentration de l'électrolyte ;

- la limitation de la vitesse d'oxydation des ions chlorure par diffusion est visible *via* l'apparition d'une ébauche de palier de courant. On remarque ici que la division par deux de la concentration n'abaisse pas le palier d'autant car l'oxydation de l'eau vient se superposer au phénomène, ce qui explique par ailleurs qu'on n'observe pas vraiment de palier de courant ;

- la partie de courbe correspondant à la réduction ($i < 0$) est forcément liée à l'eau et non aux ions potassium, car son allure n'est que peu affectée par la dilution : les ions potassium sont inertes dans l'eau d'un point de vue redox ($E^\circ(\text{K}^+/\text{K}(s)) = -2,93 \text{ V}$). On note tout de même que la dilution affecte la résistivité du milieu et que les courants atteints à un potentiel donné sont plus faibles (en valeur absolue) dans le cas de la solution diluée.

L'étude préalable de ces électrolytes permet d'envisager ensuite des systèmes plus complexes dans le domaine d'inertie électrochimique du solvant.

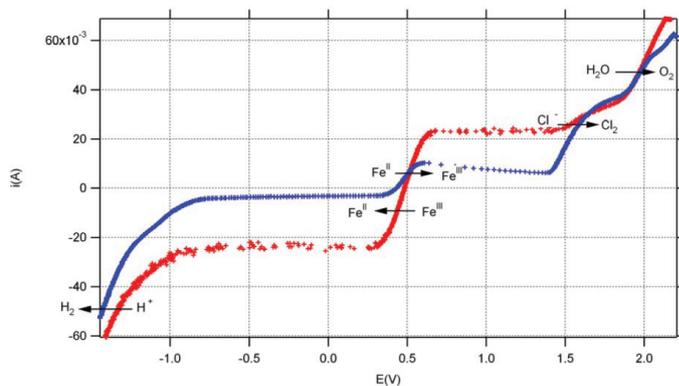


Figure 5 - Caractéristique courant-potential d'une solution aqueuse équimolaire d'hexacyanoferrate(II) et (III) de potassium ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) dans KCl (1 mol L^{-1}) sous forte agitation (en rouge) et sous faible agitation (en bleu).

Étude d'une solution aqueuse d'ions hexacyanoferrate(II) et (III)

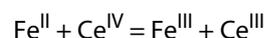
Une solution aqueuse équimolaire d'hexacyanoferrate(II) et (III) de potassium ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) dans KCl (1 mol L^{-1}) est soumise à la rampe de tension sous agitation plus ou moins forte. Les caractéristiques courant-potential sont présentées à la figure 5. On y retrouve les murs du solvant et la vague d'oxydation des ions chlorure. Le système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ présente ici les caractéristiques d'un système rapide [2] puisqu'aucun palier à courant nul n'est observé. Les paliers de courant, aussi bien en oxydation qu'en réduction, sont bien plus visibles que dans le cas des ions chlorure.

On note l'effet d'une agitation faible : la valeur absolue du courant limite de diffusion s'abaisse (à condition d'avoir maintenu la position des électrodes). On peut proposer une interprétation qualitative. La diminution de l'agitation accroît l'épaisseur de la couche limite de diffusion, ce qui diminue la valeur du gradient de concentration au voisinage de l'électrode et ralentit dès lors l'apport de matière à la surface de celle-ci. On note par ailleurs un affaissement du palier d'oxydation pour les hautes valeurs du potentiel, phénomène peut-être lié à la vitesse de balayage en tension (on atteindrait la limite de la stationnarité), mais nous n'avons pas réussi à obtenir une démonstration convaincante à ce sujet.

Le potentiel mesuré à courant nul devrait permettre de retrouver le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. On note tout d'abord que cette valeur semble affectée par les conditions d'agitation. Dans le cas où l'agitation permet d'obtenir des paliers de diffusion stables, on obtient un potentiel de 0,48 V (valeur tabulée à 0,36 V). L'écart important, reproduit systématiquement, n'a pas pu être expliqué de façon simple. Une force ionique globalement importante est peut-être à l'origine de cet écart.

Étude de l'évolution de la composition d'un milieu au cours d'un titrage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV}

Le titrage des ions Fe^{II} par les ions Ce^{IV} peut se modéliser par la réaction simplifiée d'équation suivante :



Un suivi potentiométrique à courant nul semble envisageable au premier abord [3]. Il avait été effectué au cours d'une séance de travaux pratiques précédente et on avait pu faire remarquer aux étudiants que des problèmes de stabilité de potentiel

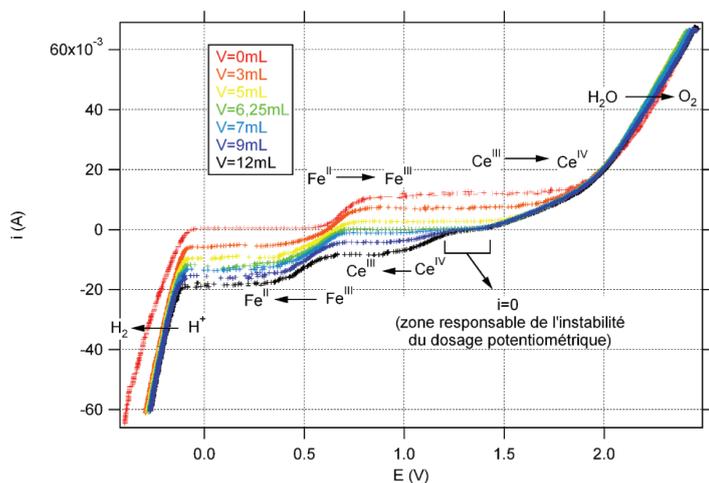


Figure 6 - Caractéristiques courant-potential pour le suivi du titrage de 25 mL d'une solution de sel de Mohr ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par du sulfate de cérium(IV) ($4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu sulfurique. Toutes les courbes ne sont pas tracées pour la lisibilité de la figure.

apparaissent au voisinage de l'équivalence et au-delà. La présente étude permet de rationaliser ces phénomènes et d'envisager des solutions de remplacement. On réalise pour cela l'acquisition de caractéristiques courant-potential après différents ajouts (*via* une burette graduée de 10 mL) d'une solution aqueuse de sulfate de cérium(IV) de concentration $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ à une prise d'essai de 25,0 mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr ($1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$)⁽¹⁾. Une quinzaine de courbes peuvent être ainsi réalisées (en maintenant les électrodes à distance constante), dont quelques-unes sont reproduites à la figure 6.

On peut repérer sur ces courbes la vague d'oxydation des ions Fe^{II} avec le palier de diffusion correspondant et celle d'oxydation des ions Ce^{III} formés au cours du titrage. Cette vague doit apparaître dès les premiers ajouts, mais elle n'est réellement visible qu'à partir de 3 mL versés. La vague de réduction des ions Fe^{III} formés s'observe dès les premiers ajouts, avec le palier de diffusion correspondant. Au-delà de l'équivalence, on voit apparaître la vague de réduction des ions Ce^{IV} mis en excès, avec le palier de diffusion correspondant. Cette vague vient s'ajouter à celle des ions Fe^{III} .

Les courbes de la figure 6 permettent de cerner l'origine des instabilités de potentiel lors du titrage potentiométrique. À partir de l'équivalence, on note la présence d'une plage de potentiel à $i = 0$: entre 0,75 et 1,4 V environ pour $v = 6,25 \text{ mL}$ (équivalence) et entre 1,3 et 1,4 V pour $v > 6,25 \text{ mL}$. Si l'instabilité à l'équivalence est inhérente à la méthode, celle qui perdure au-delà est due aux propriétés redox du couple $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$; ce système présente des surtensions limites à courant nul non négligeables. Cette expérience permet d'approcher ce type de phénomène avec les étudiants et dans le même temps, on remonte à l'origine d'un phénomène dont ils sont familiers au cours des titrages.

On peut envisager une exploitation plus quantitative des courbes : la connaissance des concentrations des solutions utilisées permet d'établir un lien entre $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ et le courant limite de diffusion i_{lim} de la vague d'oxydation avant l'équivalence (pour certains étudiants, c'est aussi l'occasion de revenir sur l'analyse du contenu du milieu réactionnel au cours du dosage). La figure 7 reporte l'évolution de ce courant limite. On y retrouve la relation de proportionnalité qu'on peut démontrer par ailleurs.

La partie de courbe au voisinage de $i = 0$ avant l'équivalence permet aussi d'envisager une vérification expérimentale de

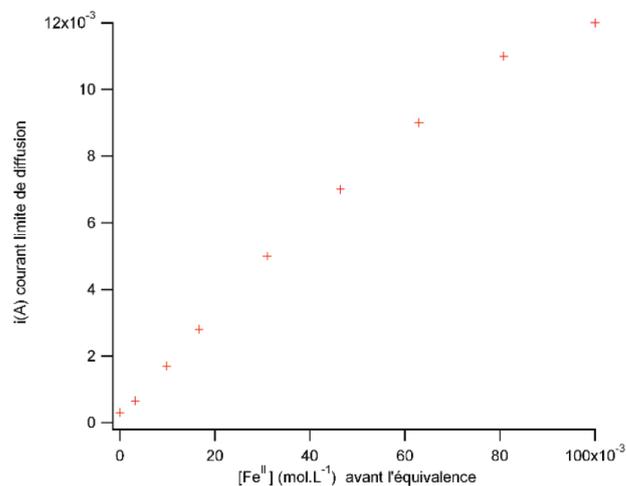


Figure 7 - Évolution du courant limite de diffusion des ions Fe^{II} en fonction de leur concentration.

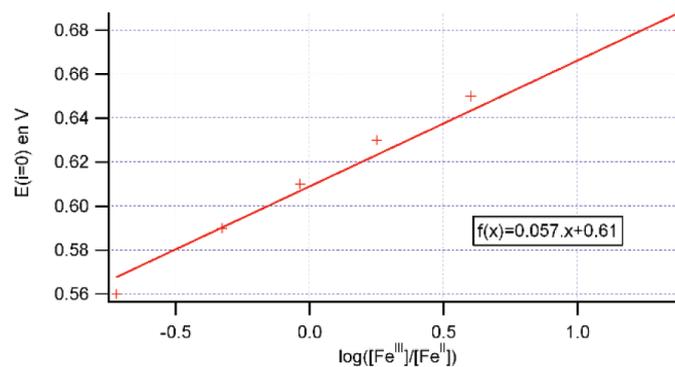


Figure 8 - Vérification de la formule de Nernst pour le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$.

la formule de Nernst. Dans la mesure où le système $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ semble avoir un comportement rapide sur l'électrode de platine, on peut reporter la valeur du potentiel mesuré en fonction du logarithme du rapport des concentrations en Fe^{III} et en Fe^{II} (figure 8) : les mesures donnent un comportement à peu près linéaire. De l'équation de la droite de régression, on extrait un coefficient directeur de 0,057 V et on retrouve le potentiel standard du couple en milieu sulfate $E^\circ = 0,61 \text{ V}$ (valeur tabulée : 0,68 V).

Titrages de remplacement

Si le programme de CPGE n'envisage pas de capacité exigible sur les titrages de remplacement proposés ci-après, on peut néanmoins étendre la réflexion, voire envisager une mise en œuvre dans les établissements universitaires équipés de systèmes potentiostatiques et/ou intensiostatiques.

Une approche simple pour stabiliser les mesures consiste à modifier la nature du système : on modifie par exemple la réactivité des espèces présentes par l'ajout d'orthophénantroline [3].

L'allure des courbes de la figure 6 permet de discuter du choix d'un potentiel adapté à un titrage ampérométrique. Pour ce genre de titrage, il faut pouvoir observer une rupture dans la courbe de courant mesuré en fonction du volume ajouté pour un potentiel imposé. Le choix d'un potentiel dans la zone du palier de diffusion des ions Fe^{II} tel que $i = 0$ après le point d'équivalence doit permettre d'observer deux portions de droites telles que présentées à la figure 9 – titrage simulé d'après les courbes $i-E$ mesurées pour un potentiel $E_{\text{imposé}} = 1,3 \text{ V}$.

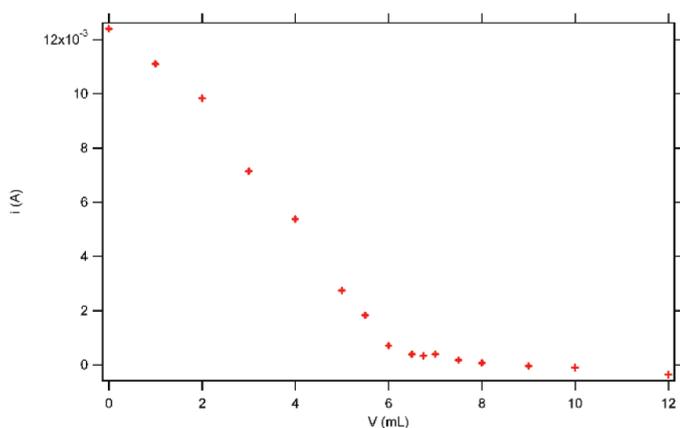


Figure 9 - Simulation d'un titrage ampérométrique des ions Fe^{II} (25 mL de solution de sel de Mohr $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par les ions Ce^{IV} (solution de sulfate de cérium $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) à $i_{\text{imposé}} = 1,3 \text{ V}$ d'après les courbes $i-E$ mesurées.

Enfin, pour un titrage potentiométrique à courant imposé, on fixe un très faible courant et on reporte le potentiel en fonction du volume ajouté. Le courant imposé permet de s'affranchir des instabilités de potentiel à $i = 0$, puisqu'il y a unicité du volume pour lequel le système présente un palier de diffusion à i imposé par l'opérateur, et donc un seul volume pour lequel on est susceptible d'observer une instabilité du potentiel. La valeur de ce courant imposé doit rester très faible pour minimiser la modification du système par électrolyse (ce qui fausserait le titrage). La figure 10 présente l'allure de la courbe de suivi potentiométrique simulée à partir des courbes $i-E$ mesurées pour un courant imposé de 0,1 mA (choix limité par la précision de nos mesures, mais on peut travailler expérimentalement à $1 \mu\text{A}$). On note la netteté du saut de potentiel à l'équivalence.

L'enseignement de l'électrochimie se heurte parfois au manque de données expérimentales facilement accessibles et commentées : combien d'ouvrages ou d'énoncés de concours ne proposent que des allures de courbes $i-E$ éloignées de la réalité, sans ordre de grandeur. Cet article montre comment on peut générer et exploiter de telles données à des fins d'enseignement sans faire appel à un appareillage de haute technicité. Les données recueillies peuvent faire l'objet d'approches qualitatives ou quantitatives selon le niveau des étudiants ou les objectifs pédagogiques. D'autres dispositifs ont été développés à des fins d'enseignement – on pourra se référer aux travaux de M. Deluzarche *et coll.* à propos des montages potentiostatiques [4]. Les auteurs, non spécialistes,

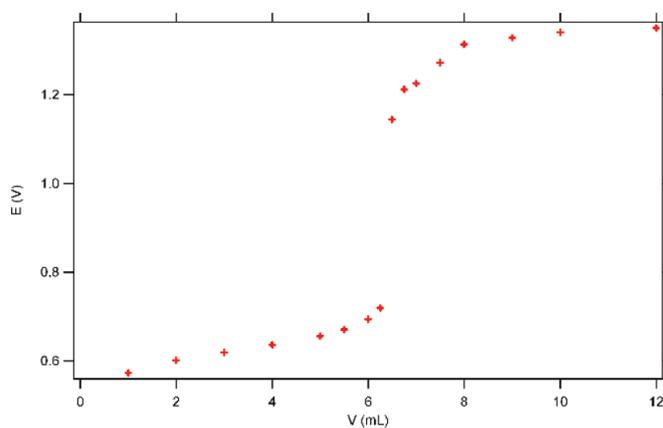


Figure 10 - Simulation d'un titrage potentiométrique des ions Fe^{II} (25 mL de solution de sel de Mohr $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) par les ions Ce^{IV} (solution de sulfate de cérium $4,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) à $i_{\text{imposé}} = 0,1 \text{ mA}$ d'après les courbes $i-E$ mesurées.

espèrent que leur expérience pourra conduire à de nouvelles vocations pour nourrir la communauté d'exemples variés qui enrichiront les discussions et conduiront à une meilleure formation des étudiants en électrochimie, domaine en nécessaire expansion dans le contexte des transitions énergétiques [5].

Les auteurs remercient Marjorie Pescheux, professeur au lycée Jean-Baptiste Corot (Savigny-sur-Orge), pour ses discussions constructives et l'équipe technique du lycée pour son aide précieuse.

(1) Les solutions sont réalisées dans H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pour acidifier le milieu et ainsi éviter la précipitation des ions métalliques.

[1] Programmes officiels de CPGE : *Bulletin officiel spécial n° 1 du 23 janvier 2014*.

[2] Lefrou C., Fabry P., Poignet J.C., *Électrochimie : concepts fondamentaux illustrés*, EDP Sciences, 2013.

[3] Mesplède J., Randon J., *100 manipulations de chimie générale et analytique*, Bréal, 2004.

[4] Deluzarche M., Zimmerlin E., Réalisation d'un potentiostat. Tracé de courbes intensité-potential, *Le Bup*, 2002, 840, p. 103; Deluzarche M., Steinmetz V., Interfaçage d'un potentiostat, *Le Bup*, 2015, 964, p. 763.

[5] Chimie et transition énergétique, *L'Act. Chim.*, 2016, 408-409, p. 11-99.

Jérôme JOUBERT et Stéphane JURINE,
professeurs agrégés de sciences physiques au lycée
Jean-Baptiste Corot, Savigny-sur-Orge.

* jmajoubert@free.fr, sjurine@gmail.com

45
Sc
21

Culture
sciencesChimie

ENS

MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE, DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE

Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**

Contenu validé par des
CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas

AGENDA, ACTUALITÉS

événements, conférences, parutions
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>