

## C25 – Courbes intensité-potentiel

Les réactions d'oxydoréduction ont de nombreuses applications. Elles peuvent entrer en jeu dans des synthèses, servir à des dosages ou encore décrire le fonctionnement des électrolyses et l'utilisation des piles. Dans chacun de ces cas les courbes intensité-potentiel permettent d'étudier les réactions. Au cours de ce montage, nous commencerons par tracer des courbes intensité-potentiel. Nous verrons de quoi leur tracé dépend et des applications que l'on peut en faire.

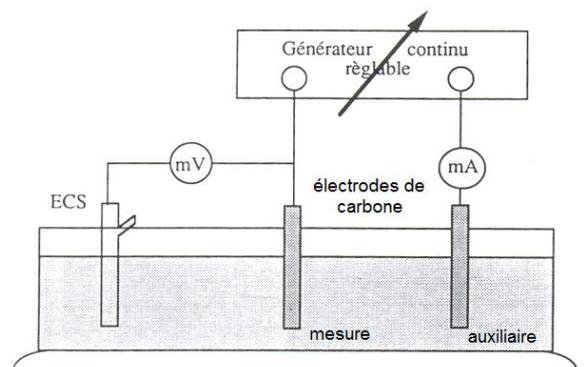
### 1. SYSTEMES RAPIDES ET SYSTEMES LENTS

#### L'oxydoréduction, Jean Sarrazin

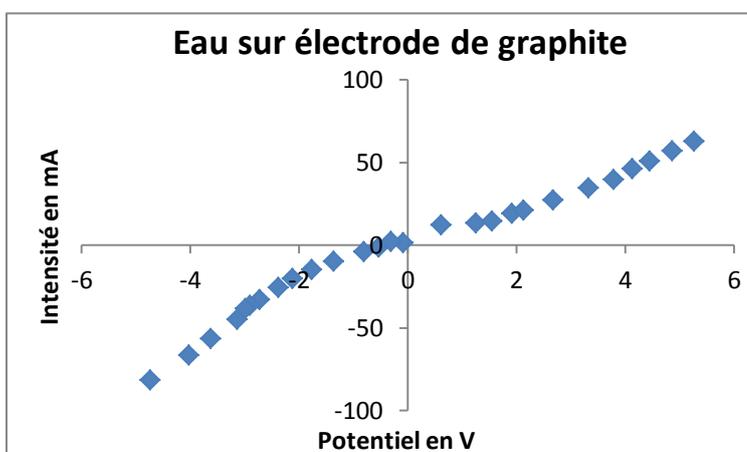
Lorsque l'on étudie les courbes intensité-potentiel de couples oxydants/réducteurs sur une électrode, on constate que l'on peut les séparer en deux groupes distincts. Cette distinction repose sur la cinétique de la réaction se produisant à l'électrode étudiée.

#### 1.1. Un couple lent : l'eau

On souhaite tracer la courbe intensité-potentiel associée à l'eau. Pour ce faire, on utilise un générateur de tension continue réglable, un voltmètre, un ampèremètre et trois électrodes.



La première est l'**électrode de référence**. On ne peut pas mesurer un potentiel directement. On utilise donc une électrode dont le potentiel reste constant (tant qu'aucun courant ne circule dans celle-ci). En mesurant la différence de potentiel entre l'électrode étudiée et celle de référence, on peut en déduire le potentiel de la première. On travaille ici avec une électrode au calomel saturé ( $E^\circ = 248\text{mV}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Les deux autres électrodes sont en carbone : l'une est l'**électrode de mesure** et l'autre complète le circuit dans lequel on fait circuler le courant électrique.



On fait varier la tension délivrée par le générateur et on trace l'intensité du courant circulant dans l'électrode de mesure par rapport au potentiel de celle-ci. Dans un premier temps on trace la partie positive de la courbe puis on inverse les bornes du générateur pour tracer la partie négative.

Deux couples oxydant/réducteur entrent ici en jeu. Ce sont les couples de l'eau. Le premier est  $\text{H}_2/\text{H}^+$  et a pour potentiel standard  $E^\circ(\text{H}_2/\text{H}^+) = -0,40\text{V}$  (à  $\text{pH}=7$ ). A ce potentiel, l'intensité du courant est nulle. Ce n'est qu'après une courte diminution du

potentiel que l'intensité devient négative (court palier). L'intensité négative décrit la réduction de l'eau en dihydrogène. On observe l'apparition de bulles sur l'électrode.

Le second couple est  $H_2O/O_2$  de potentiel standard  $E^\circ(H_2O/O_2) = 0,82V$  (à  $pH=7$ ). Quand on regarde la partie positive de la courbe, on observe déjà un palier. C'est la continuité du palier précédent. Cependant une erreur systématique fait que ce palier est à une intensité légèrement supérieure à 0A. L'intensité n'augmente cette fois qu'après une certaine **surtension** au-delà du potentiel standard (à environ 1,9V soit une surtension de 0,7V).

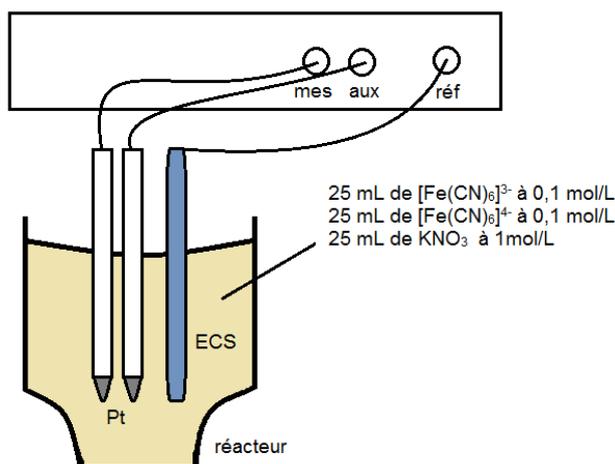
Cette surtension (courte pour  $H_2/H^+$  et beaucoup plus importante pour  $H_2O/O_2$ ) est liée uniquement à un facteur cinétique. On qualifie les deux couples de **couples lents**.

Il en résulte que l'on ne peut pas mesurer avec précision de potentiel en l'absence de courant électrique. En effet le potentiel n'est pas bien défini à  $I=0$  (il varie beaucoup sans que le courant ne change remarquablement).

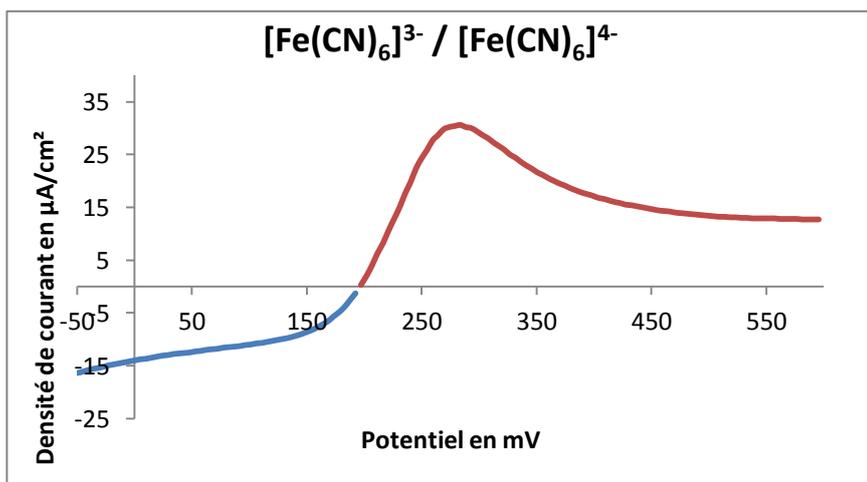
### 1.2. Un couple rapide : $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

En général, pour tracer des courbes intensité-potential, on utilise un système voltampérométrique qui, pouvant être programmé par un ordinateur, prend automatiquement toute une série de points. On utilise toujours une électrode au calomel saturé comme référence mais deux électrodes de platine pour faire circuler le courant à mesurer.

Dans un réacteur (récipient dans lequel on va réaliser la mesure), on verse une quantité identique d'ions  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  et d'ions  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Ceci permet d'avoir un potentiel égal au potentiel standard du couple lorsqu'aucun courant ne circule.



On rajoute aussi une quantité notable d'ions  $KNO_3$  qui vont jouer le rôle d'électrolyte support. Ces derniers, de par leur concentration élevée, vont permettre de négliger les courants de migration. En effet en présence d'une différence de potentiel, les ions étudiés ( $[Fe(CN)_6]^{3-}$  et  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) peuvent migrer. Ici c'est l'électrolyte, en quantité plus importante, qui se déplace majoritairement. On peut ainsi négliger le phénomène de migration dans l'étude.



On réalise des mesures pour un potentiel à l'électrode de platine variant entre -50 et 600 mV. On constate que l'intensité du courant est nulle lorsque  $E = 197$  mV. Normalement, si les concentrations sont bien égales, on devrait trouver le potentiel standard du couple, c'est-à-dire  $E^\circ([Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}) = 0,36$  V. On cependant est en dessous de cette valeur. On peut attribuer cela à l'électrode de référence. En effet l'électrode au calomel saturé ne donne un potentiel stable que si

des cristaux de KCl sont présents à l'intérieur. Les cristaux peuvent disparaître si on ne range pas l'électrode dans une solution saturée à chaque fois. Le problème peut aussi éventuellement venir d'une erreur sur les concentrations de la solution.

Lorsque l'intensité est négative (en bleu sur la courbe), la réaction de réduction  $[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$  a lieu à l'électrode. Plus on s'écarte du potentiel  $E$  et plus l'intensité augmente en valeur absolue. L'intensité varie d'abord intensément puis rejoint rapidement un palier où elle varie peu. Il s'agit là d'un facteur cinétique. La réaction a lieu

trop rapidement à l'électrode et l'environnement immédiat de celle-ci s'appauvrit en réactif ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ). Ainsi même si on augmente le potentiel, cela n'influe plus beaucoup sur l'intensité.

Deux phénomènes rentrent en jeu dans le renouvellement des ions à proximité de l'électrode. La diffusion fait que la solution s'homogénéise. Il s'agit d'un phénomène dû à l'agitation thermique (on peut le mettre en évidence en déposant une goutte de colorant dans de l'eau : le colorant se diffuse même sans agitation mécanique). Le second phénomène est la migration des ions due à la différence de potentiel appliquée aux électrodes. Le palier que l'on observe est appelé **palier de diffusion**. Il est dû à la limitation associée au premier phénomène. L'intensité continue cependant d'augmenter à cause du second phénomène.

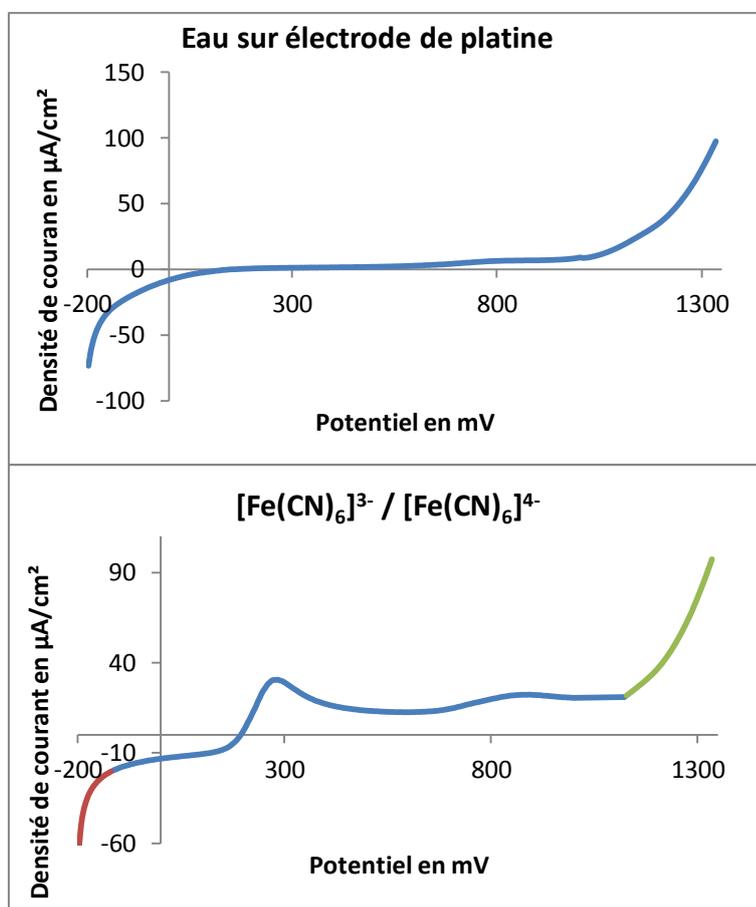
Lorsque l'intensité est positive (en rouge sur la courbe), la réaction d'oxydation  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^-$  a lieu à l'électrode. On retrouve là aussi une augmentation brutale de l'intensité à proximité du potentiel E suivie d'un palier de diffusion. On constate cependant un pic d'intensité avant le palier. Ceci est dû à la vitesse de balayage en potentiel du dispositif de mesure. En effet les mesures étant prises rapidement, on n'est pas nécessairement à l'état d'équilibre. Quand l'intensité augmente brutalement, l'environnement proche de l'électrode ne s'appauvrit pas assez rapidement en réactif (comme le potentiel augmente, c'est le réducteur  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ). La réaction continue de s'accélérer jusqu'à ce que le système se stabilise.

On qualifie le couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  de **couple rapide**. En effet, autour du potentiel du couple, lorsque l'on fait varier le potentiel imposé à l'électrode, on a immédiatement l'apparition d'un courant relativement important (pente de la courbe autour de E). Il n'y a pas de palier à  $I=0$  à cause d'une surtension comme pour l'eau. Cela fait aussi que le potentiel du couple est parfaitement bien défini quand le courant ne circule pas. On peut attribuer la différence entre les couples de l'eau et celui du fer au fait que dans ce dernier cas, la réaction n'implique que des échanges d'électrons alors que pour l'eau, il y a une réorganisation des liaisons entre atomes. Ceci demande une énergie d'activation nettement supérieure et explique la surtension observée.

### 1.3. Influence des électrodes de mesure

On recommence l'étude de l'eau avec le système voltampérométrique et les électrodes de platine. Cela va permettre une comparaison avec la courbe obtenue précédemment. Outre le fait que la courbe est elle aussi décalée, on constate que le plateau pour la seconde courbe s'étend sur environ 1V alors que pour la première il s'étend sur un peu moins de 2V. Cela montre qu'il y a eu réduction d'au moins l'une des surtensions observées pour les deux couples avec le graphite. Pour être plus précis, on s'aperçoit que le couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  est toujours un couple lent mais que le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2$  est à présent un couple rapide. La nature des électrodes influence donc l'allure de la courbe intensité-potentiel. On peut attribuer cette différence au fait que l'électrode de platine offre une bien meilleure conduction que l'électrode de carbone. Elle facilite ainsi la réaction.

Ceci a son importance quand on étudie des réactions d'oxydoréduction. En effet, on souhaite



généralement éviter que le solvant entre en jeu dans la réaction. Or la courbe ci-dessus délimite le domaine de potentiel dans lequel on peut travailler. On peut ainsi reprendre l'étude du couple  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  et l'étendre sur une plus grande plage de potentiel. On retrouve la courbe en bleu du couple et les paliers de diffusion qui la limitaient se terminent par une brusque variation de l'intensité liée aux couples de l'eau (parties rouge pour  $\text{H}^+/\text{H}_2$  et verte pour  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ). Quand on arrive à ces niveaux, on constate d'ailleurs un dégagement gazeux au niveau des électrodes. On notera qu'il n'y a pas de palier de diffusion pour le solvant. En effet celui-ci est toujours abondant au niveau de l'électrode.

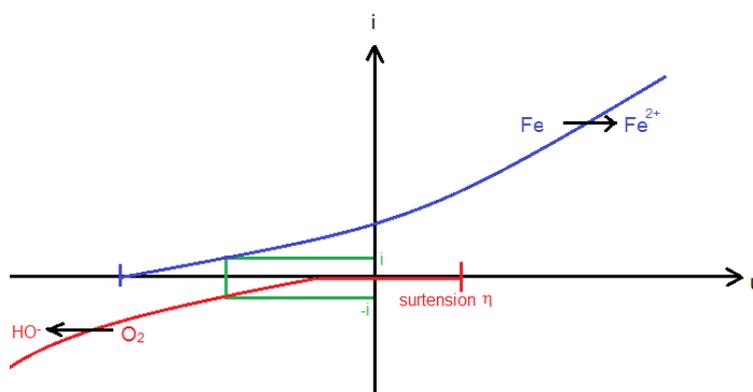
## 2. APPLICATIONS AUX COURBES INTENSITES POTENTIEL

### 2.1. Protection par électrode sacrificielle

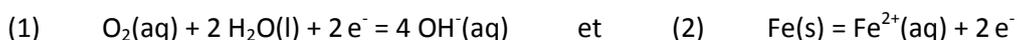
#### L'oxydoréduction, Jean Sarrazin

##### a) Corrosion d'un clou dans l'Agar-Agar

Lorsqu'on plonge du fer dans une solution saline concentrée, le métal commence à se corroder. Il réagit en effet au dioxygène dissout dans la solution. On peut expliquer le phénomène en étudiant sur un même graphique la courbe intensité-potentiel de la réduction du dioxygène en ion hydroxyde sur le fer et la courbe de l'oxydation du fer lui-même.



Les deux couples suivent les demi-équations de réaction suivantes :



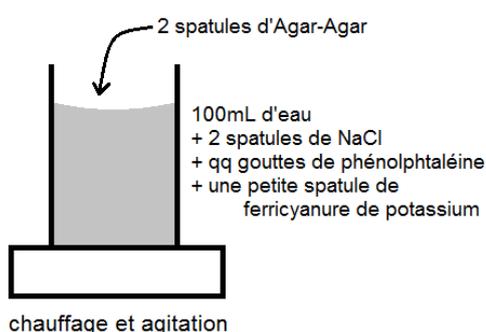
On en déduit leur potentiel en l'absence de courant électrique :

$$E_1 = 0,40 + 0,03 \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2]} = 2,08 + 0,12 \text{ pH} - \log[\text{O}_2]$$

$$E_2 = -0,44 + 0,03 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

On constate que les deux courbes partagent un domaine de potentiel dans lequel le courant est non nul. On repère sur le graphique le pour lequel les courants anodique (oxydation du fer) et cathodique (réduction du dioxygène) sont de même intensité (en vert sur le graphique).

Ce courant justifie la corrosion du clou en fer qui sert à la fois d'anode et de cathode dans le cas de cette réaction. La solution saline accélère la réaction. Les ions facilitent la corrosion et la dissolution de la couche d'oxyde qui peut se trouver sur le fer et diminue la surface où a lieu la réaction.



Dans 100mL d'eau, on ajoute deux spatules de chlorure de sodium, quelques gouttes de phénolphtaléine et une petite spatule de ferricyanure de potassium. On chauffe le mélange jusqu'à être proche de l'ébullition et on rajoute deux spatules d'Agar-Agar. On remue jusqu'à obtenir un mélange homogène puis on arrête le chauffage. On obtient ainsi un gel qui va solidifier.

On place un clou bien décapé (pour éliminer la couche d'oxyde et maximiser la surface) dans une coupelle. On y verse le gel pour recouvrir

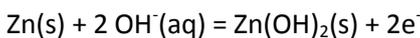
la totalité du clou. Après plusieurs heures, on observe l'apparition d'une coloration d'une coloration bleue sur une partie et rose sur une autre. La couleur bleue correspond aux ions ferricyanure qui forment avec les ions fer II un complexe bleu ( $[\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}\cdot 14\text{H}_2\text{O}]$ ). Il s'agit donc de la partie du clou où a lieu la corrosion. La couleur rose est quant à elle due à la présence d'ions  $\text{HO}^-$  résultant de l'oxydation du dioxygène. Les parties les plus exposées sont plus prônes à la corrosion. Dans un clou cela correspondrait normalement à la pointe et à la tête. Dans le cas de l'image ci-contre, le clou était rouillé et la partie qui a été le plus efficacement décapée est la tige. Elle joue donc le rôle d'anode et on y aperçoit donc la coloration bleue du complexe. La tête joue alors de rôle de la cathode.



b) Protection du clou par un morceau de zinc

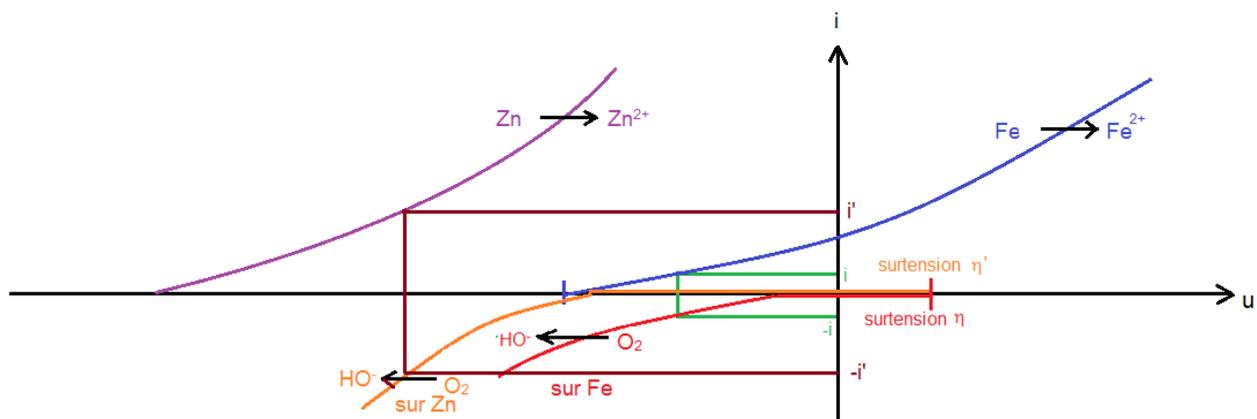
(expérience réalisée simultanément avec la première car elle prend plusieurs heures et le gel doit être versé chaud)

Avec l'Agar-Agar restant, on recommence l'expérience avec un second clou. Cette fois, on prend soin d'entourer une partie du clou avec un morceau de zinc. A la fin de l'expérience, on n'observe plus de coloration bleue : le fer n'a pas été oxydé. Par contre la coloration rose est toujours présente aux extrémités du clou et on observe un précipité blanc autour du morceau de zinc. Il s'agit d'un précipité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  résultant de l'oxydation du Zinc.



On qualifie ici le zinc d'**anode sacrificielle** car la corrosion a lieu sur ce métal au lieu du fer avec lequel il est en contact. On se sert de cette méthode pour protéger des métaux contre la corrosion. On retrouve de telles électrode sur certaines carcasses de voiture par exemple.

On peut expliquer le phénomène en rajoutant au graphique précédent la courbe d'oxydation du zinc ainsi que la courbe de réduction du dioxygène sur le zinc.



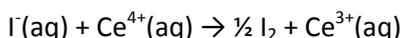
Le courant  $i'$  lié à la réaction sur le zinc est supérieur à celui que l'on avait pour le fer. Ces courbes montrent la cinétique d'une réaction. Plus l'intensité est élevée et plus la réaction est rapide. La réaction avec le zinc prévalue donc sur celle fer qui est ainsi protégé.

On note aussi que la surtension pour le couple  $\text{O}_2/\text{HO}^-$  varie quand on change d'électrode comme on avait pu le voir pour le cas des couples de l'eau sur les électrodes de platine et de carbone dans la première partie de ce montage.

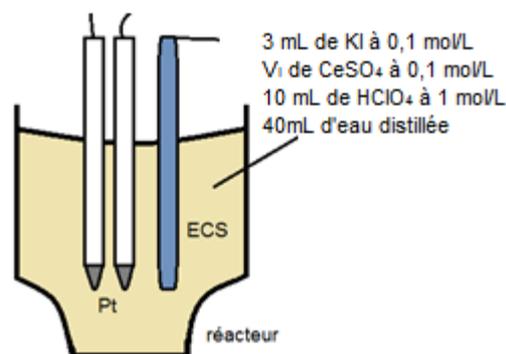
## 2.2. Evolution des courbes intensité-potentiel au cours d'un dosage

100 Manipulation de chimie générale et analytique par J. Mesplède

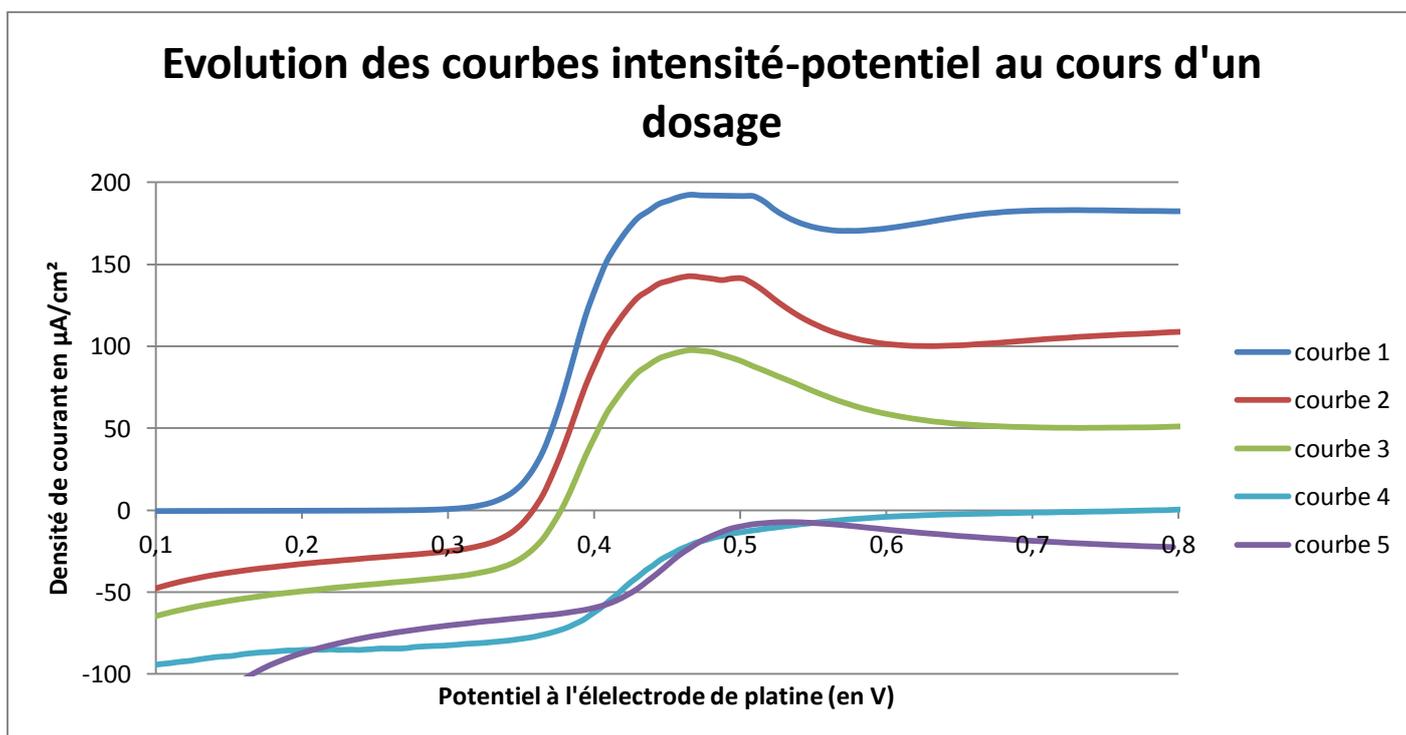
On se propose d'étudier le dosage suivant :



On travaille à partir de solutions décimolaires d'iodure de potassium et de sulfate de cérium pour préparer plusieurs solutions à étudier à tour de rôle. On verse à chaque fois dans le réacteur un volume constant d'iodure de potassium (3 mL) et des volumes différents de sulfate de cérium (voir tableau). Il faut aussi rajouter 10 mL d'une solution d'acide perchlorique molaire. Celui-ci joue le rôle d'électrolyte support favorisant la circulation du courant. On dilue la solution avec 40 mL d'eau distillée.



Courbe	Volume de CeSO <sub>4</sub> versé	Volume de KI versé	Espèces des couples rédox en solution	Position vis-à-vis de l'équivalence
Courbe 1	0 mL	3 mL	I <sup>-</sup>	Dosage non commencé
Courbe 2	1 mL	3 mL	I <sup>-</sup> , I <sub>2</sub> , Ce <sup>3+</sup>	Avant l'équivalence
Courbe 3	2 mL	3 mL	I <sup>-</sup> , I <sub>2</sub> , Ce <sup>3+</sup>	Avant l'équivalence
Courbe 4	3 mL	3 mL	I <sub>2</sub> , Ce <sup>3+</sup>	Equivalence
Courbe 5	6 mL	3 mL	I <sub>2</sub> , Ce <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	Après l'équivalence



Exploitation des courbes :

**Courbe 1 :** Le dosage n'ayant pas commencé, c'est l'ion iodure qui est étudié. On n'est pas en présence d'un couple oxydant/réducteur donc le potentiel ne peut être bien défini en l'absence de courant. Quand on augmente le potentiel, on finit par oxyder les ions iodures en diiode. Cela se traduit par une augmentation brutale de l'intensité puis d'un palier de diffusion.

Courbes 2 et 3 : Cette fois le dosage a débuté mais les ions cérium IV sont en défaut. On retrouve le saut d'intensité mais en plus il existe un palier de diffusion à une intensité négative. Ceci correspond à la réduction du diiode formé par le dosage. Plus le volume de sulfate de cérium versé est important et moins la concentration en ions iodures dans la solution est importante. Le palier de diffusion positif diminue avec cette concentration. Inversement, la concentration en diiode croît et le palier négatif augmente en intensité.

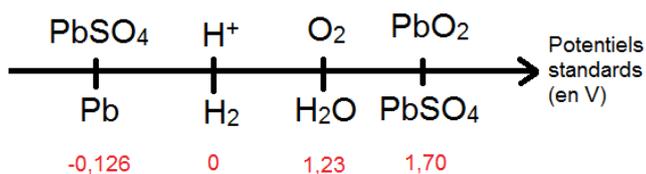
Courbe 4 : Quand on atteint l'intensité, il n'y a plus d'ions iodure. Le palier de diffusion positif disparaît et le courant est nul. On observe cependant toujours le palier négatif à présent maximal.

Courbe 5: Une fois l'équilibre dépassé, on est en présence d'ions cérium IV qui peuvent être réduits. On trouve donc un second palier de diffusion négatif après le saut d'intensité. La courbe 5 croise la 4 en plusieurs points. Ceci est dû à la surintensité avant le palier du cérium IV qui n'est pas présente à l'équivalence. Le palier du diiode est lui aussi à une intensité moindre. On peut expliquer cela par la faible solubilité du diiode dans la solution.

**NB :** On observe un peu avant l'équivalence et au-delà la formation d'un précipité noir au fond du réacteur. La fine poudre est en fait le diiode. Celui-ci est peu soluble dans l'eau. Avant l'équivalence, il formait l'ion  $I_3^-$  avec les ions  $I^-$  de la solution ( $I_2 + I^- = I_3^-$ ). Cet ion est beaucoup plus soluble. Cependant à l'équivalence, les ions iodures ont tous été consommés et le diiode se retrouve sous sa forme solide. On peut vérifier la nature du solide en en plaçant une faible quantité dans du cyclohexane. Il s'y dissout facilement et donne à la solution une coloration violette.

### CONCLUSION

Les potentiels standards d'oxydoréduction sont beaucoup utilisés en chimie. Ils permettent de connaître la faisabilité d'une réaction d'un point de vue strictement thermodynamique. Ils ne donnent par contre aucune indication sur sa cinétique. Les courbes intensité-potential sont en ce point plus complètes. Le matériel pour les obtenir est certes plus complexe mais elles permettent d'expliquer par exemple le fonctionnement d'un accumulateur au plomb.



Au vue des potentiels standards des différents couples entrant en jeu, on comprend que l'accumulateur se décharge en formant le solide  $PbSO_4$  mais on s'attendrait à ce que l'eau soit électrolysée avant que l'on ne recharge l'accumulateur (en restaurant  $Pb$  et  $PbO_2$ ). En fait cela ne prend pas en compte la cinétique. L'électrolyse de l'eau est nettement plus lente. Cela se manifeste par une surtension. Les couples de l'eau sont en effet lents et ceux du sulfate de plomb rapides.

**NB :** La conclusion fait référence au montage sur les piles et les accumulateurs.

## Questions posées :

- Il faudrait essayer de mesurer les potentiels des couples à partir des courbes et les surtensions dans le cas des couples lents.
- Pourquoi les mesures des courbes doivent-elles être prises à la volée et pourquoi ne faut-il pas faire des aller-retours en tension ? Cela est en rapport avec la composition de la solution autour des électrodes qui est différente du reste de la solution. Il se crée un certain équilibre et gradient de concentration qui est perturbé si on change le sens de variation de la tension. On parle de double couche électrolytique (phénomène semblable à un condensateur en électricité).
- Comment peut-on protéger un morceau de fer contre la corrosion ? On a vu ici l'utilisation d'une électrode sacrificielle qui se corrode à la place du fer. On peut aussi passiver le métal en le couvrant d'une couche inoxydable. Ainsi quand on étudie la courbe intensité-potential du fer dans le  $\text{KNO}_3$  on se rend compte que l'intensité décroît après un certain potentiel. Il s'agit du potentiel au-delà duquel la couche d'oxyde se forme. On peut aussi faire circuler un courant par le fer en le forçant à se comporter comme une cathode prévenant l'oxydation.
- Peut-on réaliser un dosage potentiométrique d'une solution d'iodure de potassium par du sulfate de cérium IV ? Pour savoir le comportement du potentiel, on doit regarder l'évolution du potentiel à  $I=0$ . On constate que celui-ci est mal défini avant le début du dosage (plateau sur  $I=0$ ). Il est ensuite bien défini par le couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  jusqu'à l'équivalence. Ensuite c'est difficile à dire à partir de la courbe.