



Montage n° 19  
 Expériences portant sur les  
 Courbes intensités-potentiel  
 Applications :

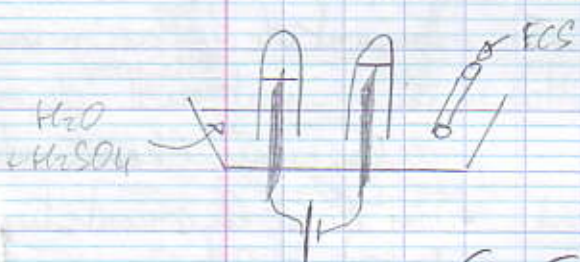
Introduction :

On va s'intéresser dans cette manipulation au poten-  
-tiel que prend une électrode lorsque l'on lui impose  
 un courant et inversement.

Ces courbes nous permettent généralement de  
déterminer théoriquement, les réactions qui sont  
 se produire selon le potentiel et l'intensité utilisées.

I Electrolyse de l'eau.

On met en évidence l'existence de surpotentiaux.



- On augmente la tension jusqu'à voir  
 les dégagements gazeux aux électrodes.
- A ce potentiel, on mesure le potentiel  
 de chaque électrode par rapport à l'ECS.

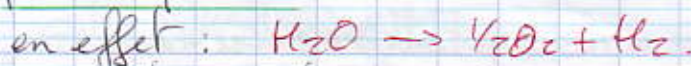
$$E_A - E_C = 2,05 \text{ V}$$

$$E_A - E_{\text{ref}} = 1,40 \text{ V}$$

$$E_C - E_{\text{ref}} = -0,27 \text{ V}$$

On en déduit les surpotentiaux  $\eta_A = 1,4 + 0,265 - 1,23 = 0,41$   
 $\eta_C = -0,27 + 0,265 - 0 = -0,02$

- Si on continue d'augmenter la tension d'alimentation,  
 le dégagement gazeux à la cathode est beaucoup  
plus important.



- On peut caractériser les gaz :

$\text{H}_2$  + flamme  $\Rightarrow$  détonation.

$\text{O}_2$  + buchette incandescente  $\Rightarrow$  on ravive le feu.



# Palier de diffusion $\Leftrightarrow$ transfert de masse limitant

regime de diffusion pure pour l'espèce électroactive

## II Tracer d'une courbe $i = f(E)$ Domaine d'électroactivité de l'eau

avec la conductivité de la sol.

Electrolyte : ferrocyanure ( $Fe(CN)_6^{4-}$ ) / ferricyanure ( $Fe(CN)_6^{3-}$ ) + KCl (electrolyte support)

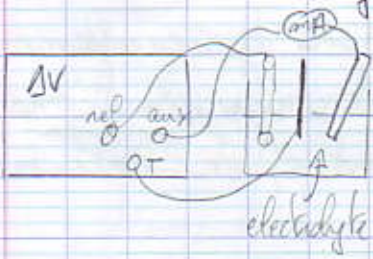
KCl nous permet de se mettre en régime de diffusion.

Electrode : Travail = platine tournante

Auxiliaire = platine (soit cathode, soit anode)

Reference = ECS + allonge de  $KNO_3$  sat

l'électrode tournante permet le régime de diffusion. ( $\Delta$  temps de convection aussi)



On impose  $\Delta V$  entre Ref et T

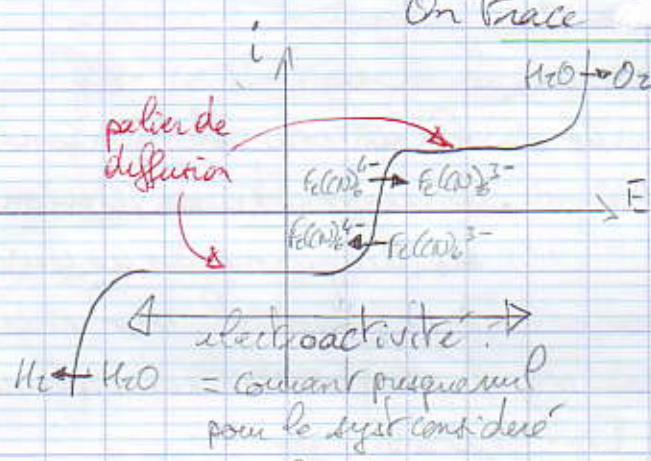
On fait varier  $\Delta V$  de -1,6 à 1,8 V

On relève les valeurs de  $i$

On trace  $i = f(\Delta V)$

$E_T = \text{anode}$   
aux = cathode

$E_T = \text{cathode}$   
aux = anode

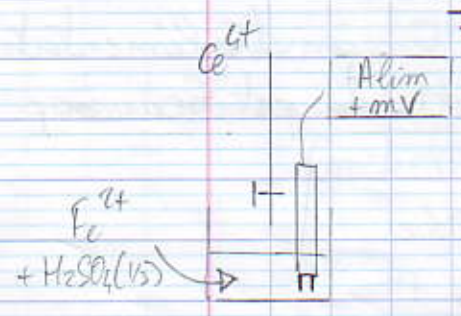


On peut montrer que le courant de diffusion augmente suivant la  $\sqrt{t}$  du nombre de tours de l'électrode  $E_T$  et est % à la concentration de l'électrolyte.

• A l'équilibre  $i = 0$ , on peut déterminer une valeur approchée  $E^0$  (ferricyanure / ferrocyanure). ( $i = \Delta V$ )

## III Applications

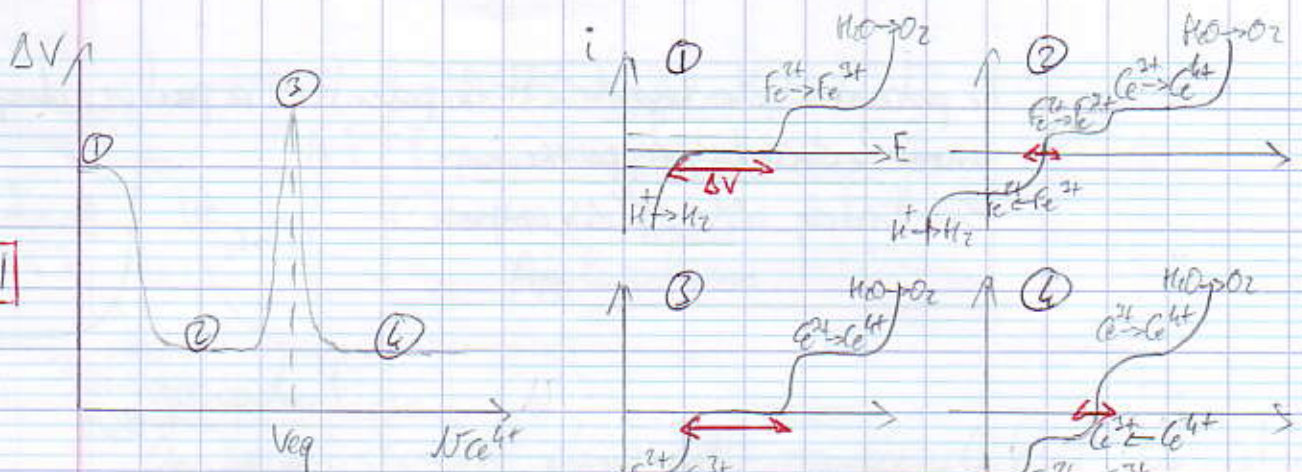
1) Dosage de  $Fe^{2+}$  par  $Ce^{4+}$  à intensité imposée (1  $\mu A$ )



On impose 1  $\mu A$  de courant entre les 2 électrodes de Platine et on mesure la différence de potentiel entre les 2.

On trace  $\Delta V = f(N_{Ce^{4+}} \text{ versé})$

addition des intensités lorsque 2 réactions se déroulent simultanément



$i = i_a = i_c$

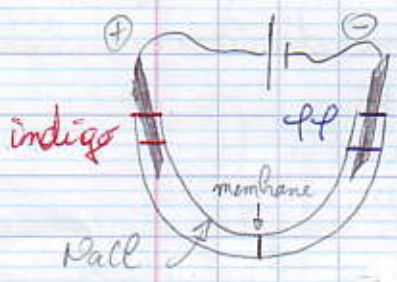
$E^0$	
$Ce^{4+} / Ce^{3+}$	1,74
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	0,77



On en déduit  $[Fe^{2+}] = \frac{[Ce^{4+}] \times V_{eq}}{V_{Fe^{2+}}}$

**NOTTE**

2) Synthèse de la soude NaOH et de  $Cl_2$

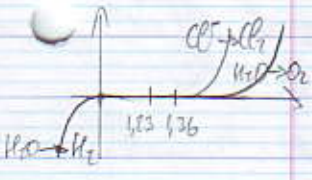
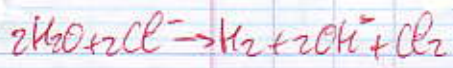


Anode : décoloration de l'indigo  $\Rightarrow Cl^- \rightarrow Cl_2$

Cathode : la Pt devient rose  $\Rightarrow H_2O \rightarrow OH^-$

$Na^+$  et  $OH^-$  se combinent à la cathode pour

former la soude.



Rq : la membrane évite la combinaison de  $OH^-$  et  $Cl_2$  qui formerait  $HClO$  (eau de javel)

3) Recherche d'un potentiel de Flade

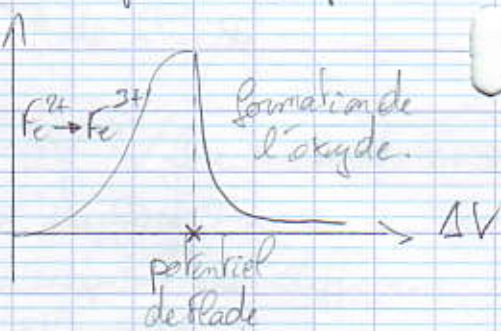


l'électrode de travail sera une électrode de Fe.

l'électrolyte sera un mélange de  $KNO_3$  et  $HNO_3$

le potentiel de Flade est le potentiel à partir duquel une electrode est passivée.

On trace  $i = f(\Delta V_{\text{impose}})$



Conclusion:

On vient d'illustrer quelques aspects de la cinétique de l'oxydoréduction en phase aqueuse. Les expériences ont permis de mettre en évidence les conditions d'une bonne électrolyse.

Comme l'industrie utilise beaucoup les électrolyses, que ce soit pour la synthèse ou la purification de produits ou la galvanisation des aciers, l'étude des courbes est très importante.

→ Transfert de masse: Transport de matière entre le sein de la solution et la surface de l'électrode.

3 modes de transports:

- migration: déplacement des ions sous l'effet du champ  $E$

- diffusion: déplacement de matière des milieux les plus concentrés vers les moins concentrés.

→ déplacement sous l'effet d'un gradient de pot des réactions ou des variations de concentration des espèces au voisinage de l'électrode.

- Convection.