

TP n°1 Electrochimie

Emile Escoudé & Jules Schleinitz

20/10/2021 - 13h30

E021 - 8 Rue Erasme

1 Courbes intensité-potential à l'aide d'un montage à 3 électrodes

1.1 Montage à 3 électrodes

Dans une cellule électrochimique, réaliser un montage à trois électrodes :

- Une électrode de travail
- Une contre électrode
- Une électrode de référence (Ag|AgCl ou ECS)

Introduire un volume d'eau connu suffisant afin d'immerger les trois électrodes.

Brancher les trois électrodes au potentiostat, et effectuer l'acquisition en voltamétrie cyclique d'une courbe intensité-potential à l'aide du logiciel Nova.

Proposer une valeur pour les paramètres d'acquisition suivants : E_{max} , E_{min} , $E_{départ}$, E_{stop} et vitesse de balayage (v ou scan rate). Confirmer avec un encadrant.

1.2 Utilisation d'un électrolyte support (sel de fond)

Introduire du nitrate de potassium de façon à avoir une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le milieu.

Effectuer à nouveau une acquisition avec les mêmes paramètres que précédemment.

Qu'observe-t-on de différent ? Quel est le rôle d'un électrolyte support ? Interpréter la courbe i - E obtenue.

1.3 Etude du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

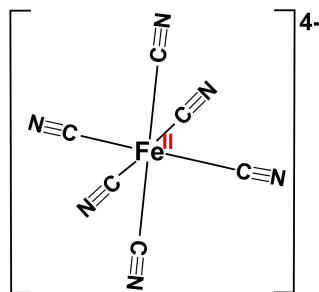


FIGURE 1 – Structure de l'ion ferrocyanure

Introduire du ferrocyanure de potassium dans le milieu d'étude afin d'avoir une concentration de 10 mmol.L⁻¹.

Réponse : pour 10 mL, 37 mg sont nécessaires.

Effectuer une acquisition de voltamétrie cyclique en oxydation et en réduction de ce système.

Qu'observe-t-on en oxydation ? En réduction ?

1.4 Influence des paramètres du système :

1.4.1 Concentration

Augmenter la concentration du ferrocyanure de potassium (passer à 15 mmol.L⁻¹) et réaliser à nouveau les acquisitions du 1.3.

Comment évolue le voltamogramme ? Proposer une interprétation.

1.4.2 Vitesse de balayage

Faire varier la vitesse de balayage (0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 V.s⁻¹), et réaliser les mêmes acquisitions (en oxydation) que précédemment.

Comment est modifié le voltamogramme en fonction de la vitesse de balayage ? Proposer une interprétation.

En voltamétrie cyclique, l'équation de Randles-Sevcik décrit l'évolution du courant de pic (anodique ou cathodique) d'une espèce redox en fonction des différents paramètres du système.

$$i_p = 0,4463nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{1/2}$$

- i_p : courant maximum du pic (A)
- n : nombre d'électrons échangés dans le processus redox
- A : surface de l'électrode (cm²)
- F : constante de Faraday (C.mol⁻¹)
- D : coefficient de diffusion de l'espèce impliquée dans le processus redox (cm².s⁻¹)
- C : concentration (mol.cm⁻³)
- v : vitesse de balayage (V.s⁻¹)
- T : température (K)
- R : constante des gaz parfait (J.K⁻¹.mol⁻¹)

1.5 Electrode tournante

Changer l'électrode par une électrode tournante et réaliser une acquisition de voltamétrie cyclique avec les paramètres du 1.3 en fixant la vitesse de rotation ω de l'électrode à 1000 tour.min⁻¹.

Comment est modifié le voltamogramme ? Interprétez.

Faire varier v à ω fixé et inversement.

Comment est modifié le voltamogramme ? Interprétez.

Comment varie le courant de plateau en fonction de ω ?

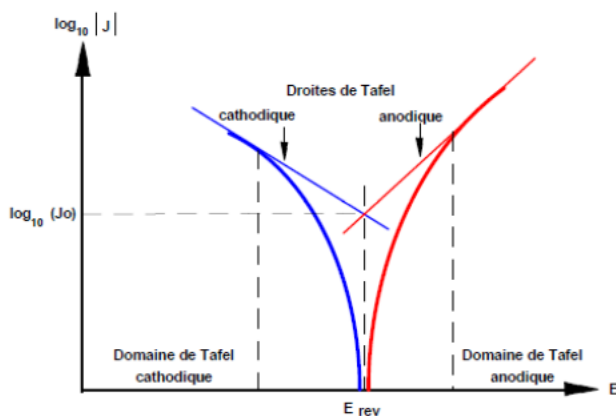
2 Courbes de Tafel : Mesure du courant de corrosion

La corrosion uniforme est caractérisée par une vitesse de corrosion homogène en tous les points du métal, entraînant une diminution de son épaisseur. Certains métaux, après oxydation, voient leur surface passivée : une couche d'oxyde stable s'est formée et protège le métal/matériau de la corrosion. D'autres comme le fer se corrodent en profondeur, entraînant une dégradation du matériau dans son ensemble. La rouille est l'exemple le plus connu de corrosion : en présence d'eau et de dioxygène, une réaction d'oxydation aboutit à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de fer plus ou moins hydratés et mal cristallisés.

On estime que le coût annuel de la corrosion est environ 3 à 4% du PIB des pays industrialisés, soit environ 80 milliards d'euros pour la France en 2017. Ce coût notamment comprend l'entretien de l'ensemble des infrastructures contenant du fer. A cela s'ajoutent les pertes de production (arrêt d'une centrale électrique par exemple), les dommages environnementaux (naufrage d'un pétrolier, rupture d'un pipeline), les atteintes aux personnes par blessure ou décès (effondrement d'infrastructures routières ou ferroviaires).

Avec un tel enjeu économique, il est important de pouvoir caractériser les paramètres de corrosion d'un matériau. La méthode de Tafel (abordée plus tard en cours d'électrochimie) sert à déterminer le courant et potentiel de corrosion d'un métal dans une solution. Pour cela, on effectue l'acquisition de courbes i - E dans le milieu d'étude souhaité, en utilisant comme électrode de travail le matériau d'étude.

Protocole : effectuer l'acquisition d'une courbe intensité potentiel d'une solution de NaCl à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (eau de mer) avec comme électrode de travail une électrode en fer (fil de fer). A partir du tracé de $\log(i) = f(E)$, tracer les droites de Tafel (figure ci-dessous).



Déterminer les courant et potentiel de corrosion.

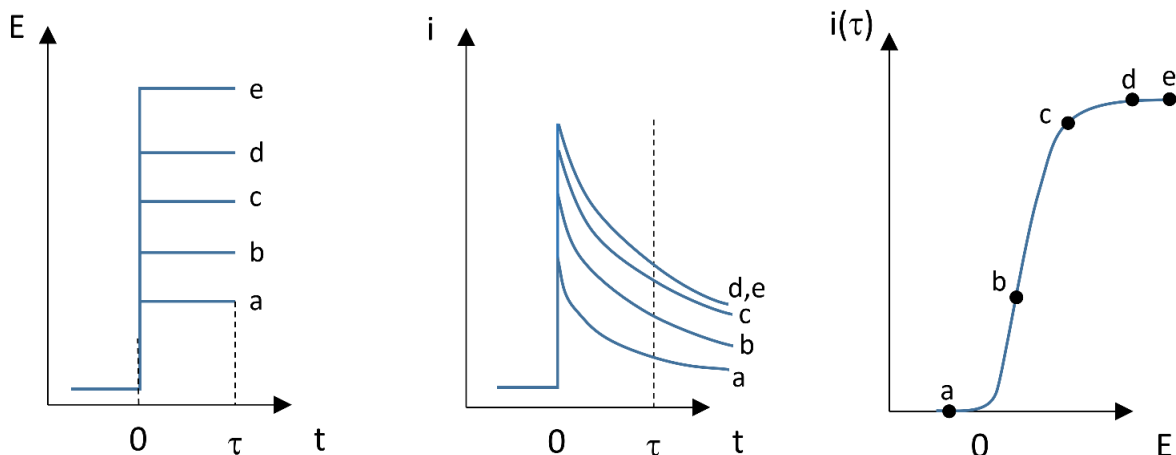
Application : donner en cm.an^{-1} la vitesse de corrosion de la coque en fer d'un bateau en admettant qu'elle n'est pas protégée.

Remarques :

- En milieu marin, la concentration élevée en sel améliore la conductivité de la solution et donc accentue fortement le phénomène de corrosion.
- Pour se protéger de la corrosion, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : revêtement anti-corrosion, anode sacrificielle (un matériau se corrode à la place d'un autre), alliages. L'acier inoxydable est un acier contenant environ 10% de chrome, permettant une meilleure protection face à la corrosion : le chrome présent s'oxyde à l'air et crée une couche de passivation sur le matériau.

3 Reconstruction d'un voltampérogramme stationnaire à partir de chronoampérogrammes

Certaines techniques électrochimiques, principalement dans des applications analytiques, s'attachent à mesurer le courant échantillonné à partir de sauts de potentiel, tel qu'illustré dans la figure suivante :



Le potentiostat soumet l'électrode de travail à des sauts de potentiel de valeur croissante (par rapport à une valeur de E correspondant à une zone où ne se produit aucune réaction électrochimique). Dans ces conditions, on mesure le courant à un même temps pour toutes les valeurs de saut. Trois situations sont possibles dans ce contexte :

- aucune réaction électrochimique n'a lieu à la valeur E du saut et on n'enregistre aucun courant faradique à τ (cas **a**).
- une réaction électrochimique a lieu à la valeur de E mais le transfert électronique limite le processus faradique et la concentration à l'électrode de l'espèce électrolysée n'est pas nulle (cas **b** et **c**).
- Le seul phénomène limitant le processus faradique est le transfert de matière (diffusion). La concentration de l'espèce à l'électrode s'annule et dans ce contexte le courant devient indépendant de la valeur de E (courbes **d** et **e**).

On se propose ici de reconstruire une courbe $i(\tau) = f(E)$ en enregistrant des chronoampérogrammes sur un couple rédox réversible sur le plan électrochimique, à savoir le couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ associé au ferrocyanure. On utilisera 10 cm^3 d'une solution aqueuse de nitrate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ comme électrolyte et on introduira le ferrocyanure à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Tracez le voltampérogramme cyclique résiduel (blanc) de la solution aqueuse entre $E_0 = 0 \text{ V/ECS}$ et $E_1 = 0,5 \text{ V/ECS}$ à une vitesse de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
2. Tracez le voltampérogramme cyclique du ferrocyanure entre E_0 et E_1 à une vitesse de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Évaluez le temps caractéristique associé à ce voltammogramme à travers la valeur du terme $\frac{RT}{Fv}$ (v = vitesse de balayage en $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$)
3. Enregistrez une série de chronoampérogrammes d'une durée de 300 ms avec pour valeur initiale du potentiel E_0 (pour tous) et comme valeur de saut E_1 des valeurs de potentiel entre 0,1 V et 0,4V/ECS que vous augmentez par incrément de 10 mV (donc 0,1 V, puis 0,11V puis 0,12V...0,4V). Mesurez le courant $i(\tau)$ pour τ correspondant au temps caractéristique estimé à la question 2.
4. Reconstituez le voltammogramme $i(\tau) = f(E)$
5. Quelle série de courbes chronoampérométriques $i = f(t)$ faudrait-il enregistrer au préalable pour que les dernières valeurs de $i(\tau)$ correspondant aux points **d** et **e** du schéma précédent ne varient plus ?