

Courbes intensité-potentiel



OBJECTIFS :

1. RÉALISATION DE COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL
2. EVALUATION DE SURTENSION

I. Réalisation d'une courbe intensité-potentiel

1. Principe

La réalisation d'une courbe intensité-potentiel nécessite d'imposer une différence de potentiel entre une électrode de travail (ET) et une électrode de référence (ER) et de mesurer le courant traversant l'électrode de travail.

Malheureusement, pour garder un potentiel constant, l'électrode de référence ne doit pas être parcourue par un courant. Aussi, pour fermer le circuit, on doit disposer une troisième électrode appelée contre électrode (CE) ou électrode auxiliaire.

Si on désire étudier un phénomène cinétique à l'électrode de travail, la réaction à la contre électrode ne doit pas être le phénomène limitant, il est donc nécessaire que la densité de courant à la contre électrode soit faible devant celle à l'électrode de travail.

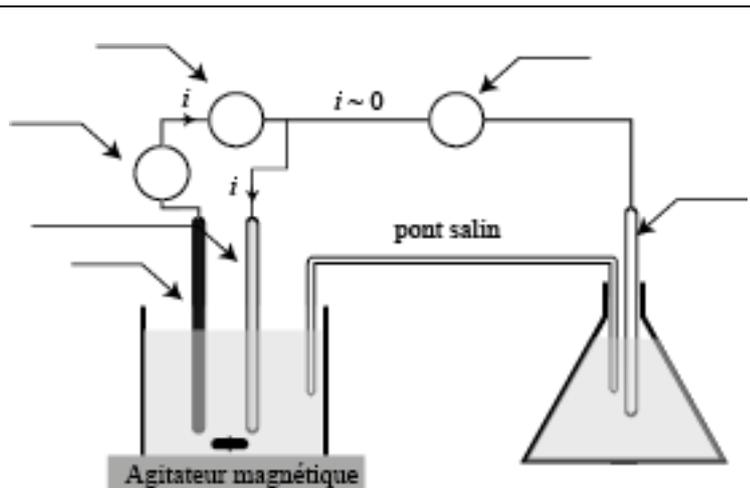


Fig 1. Montage à 3 électrodes

Q 1. Dans votre compte-rendu : Reproduire et annoté le schéma ci-dessus



A L'ORAL (M. BARTHES ou Mme MARCET) :

Justifier l'utilisation d'une spatule large comme contre-électrode (CE)

2. Préparation

Couplé à une carte d'acquisition, le boîtier mis à votre disposition permet de tracer de façon quasi automatique les courbes intensité-potentiel.

- Alimenter le boîtier en ± 12 V, relier la sortie SA1 à l'entrée du même nom, connecter les différentes électrodes et enfin relier la sortie Tension à EA0 et la sortie Intensité à EA1. Ne pas oublier de connecter au moins l'une des masses.
- Démarrer LatisPro, puis à partir la fenêtre de paramétrage, activer les voies EA0 et EA1.
- Pour la première manipulation, décocher le mode GBF, faire générer en sortie SA1 une rampe de tension entre -2 et $+2$ V sur une durée de 1 minute.
- Dans la feuille de calcul définir : $I = EA1/1000$ et $E = EA0 + 0,24$

MP-2

- Dans toutes les expériences proposées, l'électrode de référence est l'ECS dont le potentiel par rapport à l'ENH est de 0,24V.
- L'électrode de travail est le platine, elle devra être rincée et essuyée.
- La solution est constituée d'environ 20 mL d'acide sulfurique à 1,0 mol·L⁻¹.

Les électrodes ne seront mises en place que lorsque le paramétrage du logiciel sera effectué et que vous serez prêt à faire les mesures. Les électrodes ainsi que le pont seront sortis du bécher et rincés à l'eau distillée immédiatement après l'acquisition.

II. Domaine d'électro-activité du solvant.

1. Expérimentation

On se propose de tracer les courbes intensité-potential pour une solution d'acide sulfurique et d'apprécier ainsi le domaine d'électro-activité de l'eau pour différentes électrodes. Le balayage en tension proposé doit permettre l'observation des phénomènes de réduction et d'oxydation du solvant.

- Selon votre poste, l'électrode de travail pourra être de **l'argent**, du **graphite** ou du **cuivre**.
- Observer les dégagements gazeux aux électrodes.
- Relever les valeurs de de tension correspondant au début de réduction et d'oxydation des branches anodiques et cathodiques.
- Récupérer les valeurs des autres groupes pour chacune des électrodes si vous n'avez pas le temps d'effectuer les manipulations.

2. Exploitation

Q 2. Reproduire l'allure des courbes intensité-potential observées en faisant apparaître les valeurs numériques obtenues. Indiquer sur votre courbe les réactions sur chaque branche anodique et cathodique.

Q 3. Selon les électrodes, évaluer les surtensions η_a et η_c . Présenter les résultats des surtensions η_a et η_c sous la forme d'un tableau.



A L'ORAL (M. BARTHES ou Mme MARCET) :
Proposer une méthode pour identifier les gaz obtenus.

III. Cas pratique

La production de dihydrogène peut s'effectuer dans ces unités présentes sur la figure ci-dessous.



Débit H ₂	3,2 m ³ /h
Pression de fonctionnement	1,0 bar
Puissance consommée	22 kW
Température de fonctionnement	298 K

Fig2. Unité de production d'hydrogène McPhy

Q 4. Pour la fabrication industrielle de dihydrogène, les électrodes de cuivre ou d'argent sont-elles utilisables à l'anode ? à la cathode ? Justifier.

MP-2

- Q 5.** À partir des données fournies sur l'unité de production, calculer la valeur du courant $I_{\text{électrolyseur}}$ nécessaire pour la fabrication industrielle de dihydrogène.
- Q 6.** En utilisant les valeurs des surtensions obtenues, définir la tension de seuil de fonctionnement U_{seuil} de l'électrolyseur pour le graphite et le platine.
- Q 7.** À partir de la puissance consommée, définir la tension d'utilisation de l'électrolyseur. Cette valeur est-elle compatible avec la tension seuil définie plus haut ?
- Q 8.** Proposer un choix d'électrode compatible avec les surtensions mesurées pendant la séance de TP. Représenter la tension d'utilisation sur une courbe intensité potentielle.
- Q 9.** On modélise un électrolyseur par un générateur de Thévenin, de force contre électromotrice U_{seuil} et de résistance interne r . Exprimer la puissance consommée en fonction des potentiels de Nernst et des surtensions et de la résistance interne de l'électrolyseur. En déduire la valeur numérique de r .
- Q 10.** Comparer la puissance consommée pour une électrode de graphite par rapport à une électrode de platine pour un courant de fonctionnement de $I = 1\,000\text{ A}$.
- Q 11.** Pour une masse des électrodes de 1kg, déterminer la durée d'utilisation pour que le platine soit rentable.

Données : Prix au kg des matières premières

	Argent	Platine	Graphite	Cuivre
Prix au kg	558 €	30750 €	3 €	5,9 €

Prix de l'électricité : 0,1 €/kwh

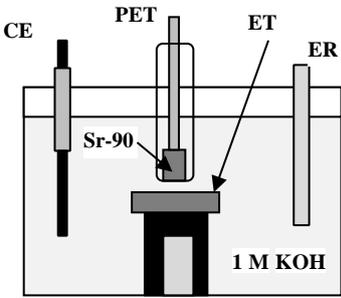
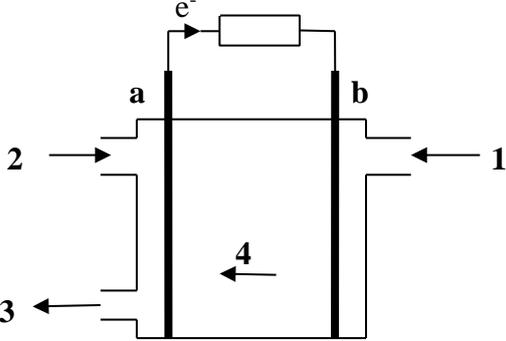
Constante de Faraday : $1F = 96\,500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Couple	Ag ⁺ / Ag	Cu ²⁺ / Cu	Pt ²⁺ / Pt	H ⁺ / H ₂	O ₂ / H ₂ O
E° (V)	0,80	+0,34	+1,19	0	+1,23

Le carbone est inerte chimiquement en solution aqueuse.

IV. Une batterie nucléaire à base d'eau (Mines MP 21)

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc. « L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique Nature. Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W. Kwon, « Plasmon-assisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions », Nature 11/06/2014.

	
<p>PET : polyethylene terephthalate (film plastique)</p>	<p>Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC</p>
<p>Document 1 : vue schématique du dispositif</p>	

MP-2

Q 13. Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potential à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %. On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

Q 14. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

Q 15. Nommer les espèces chimiques **1** à **4** et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes **a** et **b** du document 2.

Q 16. Calculer les potentiels à $\text{pH}=14$ de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

Q 17. Donner l'allure des courbes intensité-potential décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

Q 18. Une pile lithium-ion utilisée dans un pacemaker délivre un courant d'environ $20 \mu\text{A}$ et peut fonctionner 8 ans. Quel serait le volume de dioxygène nécessaire pour faire fonctionner la pile à combustible dans les mêmes conditions ?

Données à 298 K :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$.

Numéro atomique : C : 6 ; O : 8 ; Ca : 20 ; Y : 39.

Equilibre $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$: $K = 0,024$.

$P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00.10^5 \text{ Pa}$.

Potentiels standard à $\text{pH} = 0$:

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0,00 \text{ V}$.

Surtensions sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) : $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$: 0,5 V ; $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$: 0,1 V.

Matériel

Sysam PCI

Boîtier de mesure de $i = f(E)$

Electrode de Pt, Ag, cuivre, Carbone (pointe de crayon)
spatule

Electrode de référence ECS

Solution acide sulfurique 1M