

TP – Courbes Courant-Potentiel

Matériel : un potentiostat, une interface Sysam SP5 + ordinateur avec Synchronie, une électrode au calomel saturé avec allonge remplie de KCl 3 mol.L⁻¹, deux électrodes de platine, une électrode d'argent, un agitateur magnétique avec barreau aimanté, deux béchers de 150mL, un bécher poubelle, eau permutée, gants, lunettes

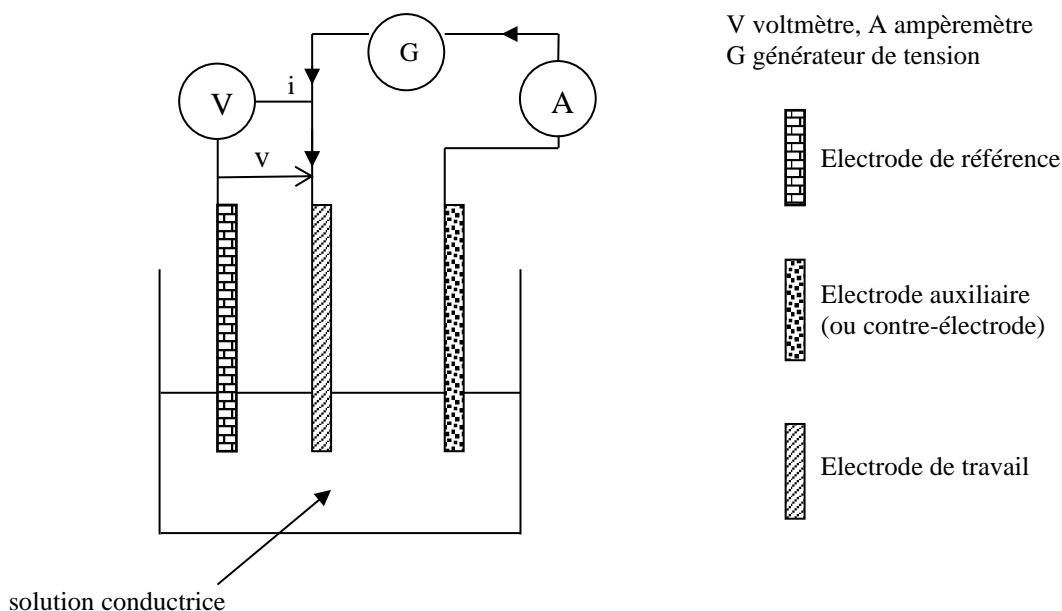
Solutions par binôme : 100mL de chacune des solutions :

- Mélange 1 : (Fe(CN)₆³⁻) à 0,01 mol.L⁻¹ et (Fe(CN)₆⁴⁻) à 0,03 mol.L⁻¹ dans KCl molaire
- Mélange 2 : (Fe(CN)₆³⁻) à 0,02 mol.L⁻¹ et (Fe(CN)₆⁴⁻) à 0,04 mol.L⁻¹ dans KCl molaire
- Mélange 3 : (Fe(CN)₆³⁻) à 0,03 mol.L⁻¹ et (Fe(CN)₆⁴⁻) à 0,01 mol.L⁻¹ dans KCl molaire
- Mélange 4 : (Fe(CN)₆³⁻) à 0,05 mol.L⁻¹ et (Fe(CN)₆⁴⁻) à 0,05 mol.L⁻¹ dans KCl molaire
- H₂SO₄ à 0,5 mol.L⁻¹

Travail préparatoire : relire le Ch Ech 2 Cinétique de l'oxydo-réduction

I. Montage et réglages

1) Rappel de cours : montage à 3 électrodes



- On mesure la différence de potentiel V entre l'électrode de travail et l'électrode de référence :

$$V = E(T) - E(ECS)$$

avec $E(ECS)=0,24V$ (à 20°C) car l'électrode de référence utilisée sera l'électrode au calomel saturée

- Pour jouer son rôle de référence, l'électrode (ECS) doit être traversée par un courant d'intensité négligeable (d'où un voltmètre à haute impédance).
- La contre électrode (en métal inerte) est là pour permettre la circulation du courant électrique qui traverse l'électrode de travail.

2) Mise en œuvre avec un potentiostat

Un potentiostat est un dispositif électronique de contrôle de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il impose un potentiel très stable et réglable.

Il permet aussi de lire l'intensité du courant qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode (se placer sur le calibre mA).



- Relier l'électrode de référence au calomel saturée munie d'une allonge de protection, l'électrode de travail en platine et la contre-électrode en platine aux bornes correspondantes du potentiostat.
- Se placer sur le calibre mA

3) Réglage de synchronie

- Brancher la carte d'acquisition (Sysam SP5) au secteur et à l'ordinateur. Relier la sortie V+ du potentiostat à l'entrée EA0 de l'interface, la sortie I+ à l'entrée EA1 et les sorties V- et I- à la masse de l'interface.
- Régler les paramètres d'acquisition de synchronie :

Dans **Paramètres** :

➤ **Entrées :**

❖ EA0

- configuration matérielle
Cocher *Pas à pas*
Choisir *moyenne*
- Affichage Nom *E*
Unité *mV*
Ne cocher aucune fenêtre
- Capteur *Aucun*
Ampli : *valeur affichée sur le potentiostat*
Décal : *valeur affichée sur le potentiostat*

❖ EA1

- configuration matérielle
Cocher *Pas à pas*
Choisir *moyenne*
- Affichage Nom *I*
Unité *mA*
Fenêtre : *cocher I*
- Capteur *Aucun*
Ampli : *valeur affichée sur le potentiostat*
Décal : *valeur affichée sur le potentiostat*

- **Acquis** Réglages *points 200 moyenne 100 courbe remplacer*
Durée *échantillon 100µs totale 20ms*

Déclenchement : *aucun*

Rem : avant la première acquisition, on ne peut pas régler tous les paramètres de courbes et de fenêtre. Revenir alors plus tard sur ce menu.

- **Courbes** Choisir *I*

Affichage Nom : *I*
Unité : *mA*
Fenêtre : *cocher I*

Paramètres Abscisse spéciale : *choisir E*

- **Fenêtre**

Abscisse Nom : *E*
Genre : *Linéaire*
Unité : *mV*

Echelle en abscisse Calibrer sur *E*

Echelle en ordonnée *Totalité*

Appuyer sur OK avant de quitter le menu de réglage des paramètres

- Lorsque vous serez prêt à lancer l'acquisition (au II seulement) :
Dans Exécuter : choisir *acquérir signaux*
 Appuyer deux fois sur entrée pour acquérir une valeur de E et une valeur de i.
 On peut revenir (flèche du bas) et modifier les différents points de mesure.

II. Domaine d'électroactivité de l'eau. Influence de la nature de l'électrode de travail

1) Domaine d'électroactivité de l'eau

- Placer 100mL d'acide sulfurique H_2SO_4 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans votre bécher.
- Faire tremper **deux électrodes de platine** (toute la partie métallique doit tremper) et l'électrode au Calomel saturée dans cette solution.
- Lancer une agitation modérée (l'agitation ne doit pas varier pendant l'enregistrement de la courbe).
- Faire en sorte, grâce au bouton de réglage, d'avoir un courant initialement nul.
- Le bouton commutateur étant sur mV+, relever la courbe anodique en tournant le bouton de réglage dans le sens horaire, en prenant **RAPIDEMENT** un point de mesure tous les 100mV environ (resserrer les points lorsque i varie rapidement, les écarter lorsque i varie peu). Arrivé à la saturation du potentiostat ($I=25\text{mA}$), observer l'apparition de gaz sur l'électrode de travail et **revenir RAPIDEMENT, grâce au bouton de réglage, à une valeur d'intensité nulle (ne pas prendre de points de mesure au retour)**.
- Sortir les électrodes quelques secondes afin de les dégazer.
- Reprendre les mesures en diminuant i. Quand V s'annule, basculer sur mV- et tourner à nouveau le bouton de courant dans le sens horaire. Continuer les mesures jusqu'à une valeur de i minimale. Observer à nouveau un dégagement gazeux au niveau de l'électrode de travail et **revenir RAPIDEMENT, grâce au bouton de réglage, à une valeur d'intensité nulle**.
- Tracer la courbe intensité-potentiel (ne pas l'imprimer pour le moment).
- Interpréter la courbe obtenue. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion ? Evaluer le domaine d'électroactivité de l'eau sur le platine et les surpotentiels à vide des couples rédox de l'eau sur le platine.

On prendra 1 bar pour les pressions de O_2 et H_2 et $\text{pH} = 0$ pour la solution d'acide sulfurique.

Données à 25°C : $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{V}$
 $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$

2) Influence de la nature de l'électrode de travail sur la courbe cathodique

- Remplacer l'électrode de travail en platine par **une électrode en argent** (préalablement décapée si nécessaire).
- Rajouter sur le graphe précédent le tracé de la courbe cathodique ($i < 0$, se placer sur les tensions négatives) sur électrode d'argent. **On ne tracera pas la courbe anodique**. Imprimer la courbe (correspondant aux parties II.1 et II.2). Placer sur cette courbe les surpotentiels et les réactions qui ont lieu.
- Evaluer le surpotentiel cathodique à vide du couple H^+/H_2 sur électrode d'argent.

Données à 25°C : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80\text{V}$

III. Etude du système Fe(III)/Fe(II) en milieu cyanuré dans KCl sur électrode de platine

1) Tracé de courbes I-E pour différents mélanges

- On utilisera à nouveau **deux électrodes de platine** et une électrode au calomel saturée. **Vous devez donc ranger l'électrode d'argent.**

Vous avez à votre disposition 4 solutions mélanges d'hexacyanoferrate II et III de potassium dans du chlorure de potassium :

- Mélange 1 : $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire
 - Mélange 2 : $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire
 - Mélange 3 : $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ à $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire
 - Mélange 4 : $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$ à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire
- Pour chacun des mélanges, prélever 100mL de solution que vous placez dans un bécher de 150mL avec un barreau aimanté. Faire tremper les 3 électrodes (toute la partie métallique doit tremper) dans la solution. Lancer une agitation modérée (l'agitation ne doit pas varier pendant l'enregistrement de la courbe).
 - Le bouton commutateur étant sur mV-, se placer rapidement à la valeur (négative) minimale de l'intensité, grâce au bouton de réglage (commencer sans tarder l'acquisition pour limiter les dégagements gazeux). Augmenter ensuite progressivement le potentiel, en relevant régulièrement des valeurs de i et E , et ce jusqu'à atteindre la valeur de i maximale (vous tracez ainsi successivement, en une seule manipulation, la courbe cathodique puis anodique). Comme dans le II, il faudra basculer sur mV+ quand E s'annule, pour pouvoir continuer à augmenter E .
 - Rincer les électrodes et le bécher à l'eau distillée entre deux solutions.
 - Enregistrer dans votre espace de travail chacune des 4 courbes dans des fichiers synchronie différents (ne pas les fermer pour le moment).

2) Exploitation

a) Interprétation des différentes parties de la courbe

- Imprimer la courbe du mélange 1.
- Observer les paliers horizontaux et les « murs » verticaux. Préciser les phénomènes correspondant à chaque partie de la courbe (écrire les réactions sur chaque partie de la courbe et préciser les espèces qui diffusent sur les paliers).
- Le système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur électrode de platine est-il lent ou rapide ?
- Pourquoi faut-il agiter de manière régulière pendant le tracé d'une courbe i - E ?
- Quel est le rôle de KCl à 1 mol.L^{-1} ?

b) Influence des concentrations sur le courant de diffusion

- Pour chaque mélange, relever (dans les fichiers synchronie) les courants limites de diffusion anodique I_{Da} et cathodique I_{Dc} .
- Tracer avec Excel ou Python le rapport I_{Da}/I_{Dc} en fonction du rapport des concentrations $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$. Rajouter une droite de régression.
- Imprimer et conclure.