

TP de chimie n° 2

Tracé des courbes intensité-potentiel

L'objectif du TP est le tracé des courbes intensité-potentiel de l'eau et du couple ferricyanure/ferrocyanure ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$).

1 — Montage

Les électrodes utilisées sont :

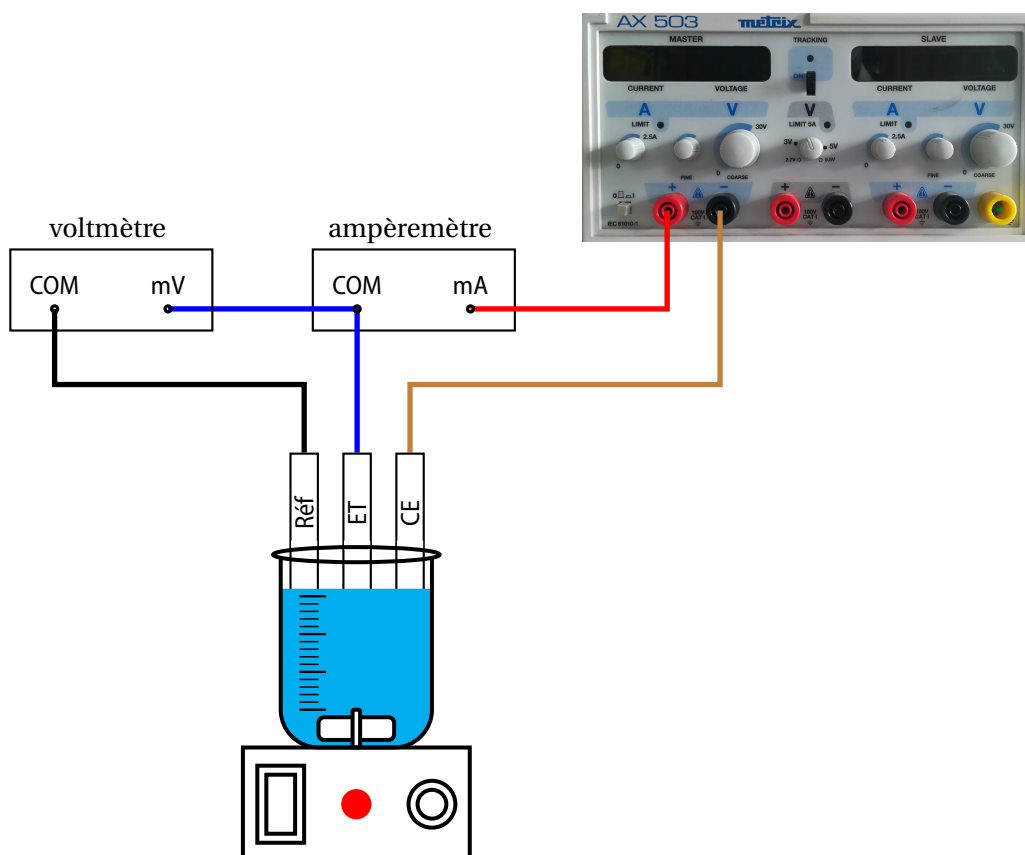
- une électrode de platine pour l'électrode de travail ;
- une électrode de platine pour la contre-électrode ;
- une électrode au chlorure d'argent (couple Ag/AgCl) pour l'électrode de référence. On donne pour cette électrode $E_{\text{réf}} = 0,208 \text{ V}$.

Le générateur est une alimentation stabilisée (AX 503) dont on règle la tension de sortie.

La différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est mesurée à l'aide d'un voltmètre placé entre ces deux électrodes.

Un millimètre placé entre l'électrode de travail et la contre-électrode permet de mesurer l'intensité traversant l'électrode de travail.

- Commencez par placer l'ampèremètre sur le calibre 500 mA, et baisser le calibre en fonction de la valeur de l'intensité. Vous pouvez griller le fusible du multimètre si l'intensité à mesurer dépasse la valeur du calibre sélectionné...



ATTENTION : les électrodes sont fragiles et coûtent cher! À manipuler avec précaution.

2 — Manipulation

2.1 Domaine d'électroactivité de l'eau

1. Dans un bécher de 100 mL, introduire 50 mL d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et placer un barreau aimanté.
 2. Effectuer la mesure de la tension et de l'intensité.
 3. Faire varier le curseur de la tension de commande $U_{\text{gén}} de 0,1 \text{ V}$, attendre 5 s puis noter la tension et l'intensité.
 4. Recommencer les mesures en faisant varier la tension de commande par pas de 0,1 V.
 5. Resserrer les mesures lorsque $U_{\text{gén}} = 2,0 \text{ V}$. Faire les mesures jusqu'à ce que $i \approx 25 \text{ mA}$.
 6. Inverser les bornes de commandes et refaire l'expérience jusqu'à ce que $i \approx -25 \text{ mA}$.
 7. Tracer la courbe $i = f(E)$.
- Attention : le curseur est sensible.
- Ne confondez pas le potentiel E de l'électrode de travail et la tension lue au voltmètre $U = E - E_{\text{réf}}$.

2.2 Couple fer(III)/fer(II)

Dans un bécher de 100 mL, introduire 25 mL de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans KCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 25 mL de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans KCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

8. Effectuer les mesures de U et i en suivant le même protocole quand précédemment.
9. Resserrer les mesures lorsque $U_{\text{gén}} = 0,1 \text{ V}$ à $0,8 \text{ V}$. Faire les mesures jusqu'à ce que $i \approx 25 \text{ mA}$ à 30 mA .
10. Inverser les bornes de commandes et refaire l'expérience jusqu'à ce que $i \approx -25 \text{ mA}$.
11. Tracer $i = f(E)$.

3 — Exploitation des résultats

3.1 Domaine d'électroactivité de l'eau

12. Donner la surtension du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ sur Pt.
13. Donner la surtension du couple H^+/H_2 sur Pt.
14. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier de diffusion ?

3.2 Couple fer(III)/fer(II)

15. Le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est-il rapide ou lent ?
16. Donner le potentiel standard du couple Fe(III)/Fe(II).
17. Pour des surtensions supérieures à 100 mV en valeur absolue, on observe des paliers horizontaux. Rappeler l'interprétation de ces paliers.
18. Pour des surtensions encore plus grande, les intensités des courants anodique et cathodique augmentent à nouveau. Interpréter.
19. Retrouver le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à l'aide des données.

Données

Potentels standard rédox à 298 K et pH = 0.

couple	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	H^+/H_2
$E^\circ \text{ (V)}$		0,77	1,23	0,00

Constante de formation globale :

complexe	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
$\log \beta_6$	42	37