

TP de chimie n° 3

Tracé de courbes courant-potentiel

L'objectif du TP est le tracé des courbes courant-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 :

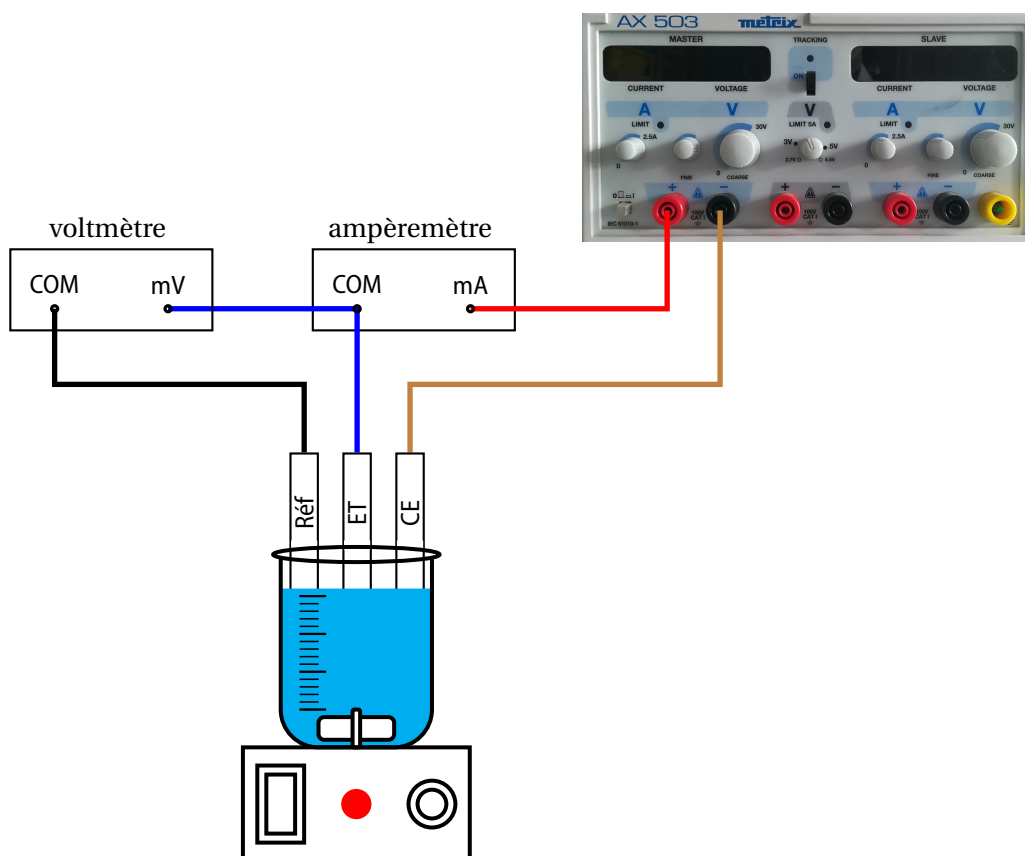
- une électrode de platine pour l'électrode de travail ;
- une électrode de platine pour la contre-électrode ;
- une électrode au chlorure d'argent (couple Ag/AgCl) pour l'électrode de référence. On donne pour cette électrode $E_{\text{réf}} = 0,208 \text{ V}$.

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

- 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.
 - Effectuer la mesure de la tension et de l'intensité.
 - Faire varier le curseur de la tension de commande $U_{\text{généré}}$ de 0,1 V, attendre 5 s puis noter la tension et l'intensité.
 - Recommencer les mesures en faisant varier la tension de commande par pas de 0,1 V.
 - Resserrer les mesures lorsque $U_{\text{généré}} = 2,0 \text{ V}$. Faire les mesures jusqu'à ce que $i \approx 25 \text{ mA}$.
 - Inverser les bornes de commandes et refaire l'expérience jusqu'à ce que $i \approx -25 \text{ mA}$.
 - 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 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

3 — Exploitation des résultats

3.1 Domaine d'électroactivité de l'eau

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

3.2 Couple fer(III)/fer(II)

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

Données

Potentils 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° (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 |