

Cinétique électrochimique, courbes intensité-potentiel

Objectifs de cette séance de travaux pratiques :

- Exploiter une méthode de tracé de courbe intensité-potentiel.
- Tracer les courbes intensité-potentiel d'un système Ox/Red.
- Interpréter les courbes.

Matériel :

- Potentiostat et câbles de raccordement.
- Électrodes sur support : une au calomel saturé en KCl (ECS) avec allonge de protection, deux en platine
- Agitateur magnétique
- Béchers

Solutions :

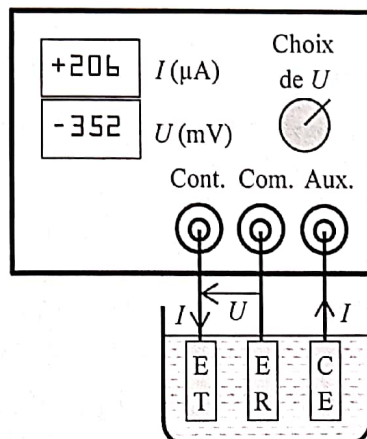
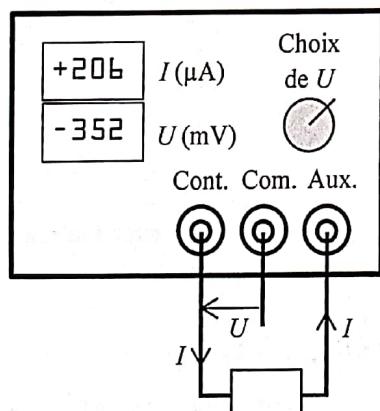
- (A) ferrocyanure de potassium (ou hexacyanoferrate (II) de tétrapotassium) $K_4Fe(CN)_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire.
- (B) ferricyanure de potassium (ou hexacyanoferrate (III) de tripotassium) $K_3Fe(CN)_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans KCl molaire.
- (C) $\{K_4Fe(CN)_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $K_3Fe(CN)_6$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}\}$ dans KCl molaire.

I Utilisation d'un potentiostat

Un potentiostat est un appareil électronique conçu pour l'étude des phénomènes électrochimiques. C'est une source de tension/courant asservie. Il comporte 3 bornes (« Contrôlée », « Commande », « Auxiliaire ») et un bouton de réglage. Ce bouton permet de choisir une valeur de tension de consigne U . Par un système électronique de rétroaction, l'appareil impose la circulation entre les bornes « Contrôlée » et « Auxiliaire » d'un courant d'intensité I qui est ajustée en permanence de façon à ce que la différence de potentiel U entre les bornes « Contrôlée » et « Commande » prenne la valeur de consigne.

L'appareil est par ailleurs muni d'afficheurs donnant les valeurs de I et U .

On peut alors utiliser le potentiostat pour tracer la courbe intensité-potentiel relative à une électrode de travail (ET) en faisant le montage classique à 3 électrodes avec une électrode de référence (ER) et une contre-électrode (CE)



II Tracé expérimental des courbes intensité-potentiel relatives au couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur électrode de platine.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé. Attention : il faut impérativement munir l'ECS d'une allonge de protection remplie d'une solution de KCl pour éviter la migration vers l'électrode des ions hexacyanoferrate conduisant à un précipité.

L'électrode de travail et la contre-électrode sont des électrodes de platine.

Brancher les électrodes sur le potentiostat (pour l'instant éteint).

1. Courbe anodique ($I > 0$).

On utilise la solution (A).

Plonger les électrodes dans la solution, faire fonctionner l'agitateur magnétique quelques instants puis l'arrêter (on évitera ensuite toute agitation pendant les mesures).

Le potentiostat utilisé (HEITO VASD 40) possède un bouton supplémentaire permettant le choix du signe de U . Choisir le signe positif (mV+). Allumer le potentiostat et régler U pour que l'intensité soit nulle (en utilisant le calibre μA).

On va déterminer point par point la courbe $I(U)$ en augmentant progressivement U sans revenir en arrière. Pour chaque point, si l'affichage est instable, noter les valeurs « au vol » en n'attendant pas plus d'une vingtaine de secondes. Prendre le plus de points possible (en modifiant U de 20 ou 30 mV entre deux pointés) jusqu'à observer un palier (en pratique, ne pas dépasser $U = 800$ mV).

Tracer la courbe $I(U)$ (sur papier ou avec un logiciel tel que Regressi, Solwin ...). À quelle réaction est-elle associée ? Quelle réaction se déroule sur la contre-électrode ?

2. Courbe cathodique ($I < 0$)

On utilise la solution (B).

Reprendre le même principe de mode opératoire qu'avec la solution (A) mais, cette fois-ci, en partant d'un réglage pour lequel I est nulle, il faut diminuer U (ne pas oublier, après avoir homogénéisé la solution, d'immobiliser l'agitateur). Au début, les valeurs de U seront positives. Pour pouvoir utiliser des valeurs négatives, faire basculer l'interrupteur de mV+ vers mV-. En pratique, ne pas descendre en dessous de $U = -500$ mV)

Placer la courbe sur le même graphique que la courbe anodique. Imprimer en mode paysage (pleine page).

3. Courbe associée à la solution contenant un mélange Fe(II), Fe(III).

On utilise la solution (C).

Même mode opératoire mais en étudiant à la fois la partie anodique (on part de $I = 0$ et on augmente U) et la partie cathodique (on part de $I = 0$ et on diminue U).

Tracer la courbe associée. Imprimer.

III Exploitation

Commenter et expliquer les différentes parties de chaque courbe.

Quel lien devrait exister entre les trois courbes ?

Interpréter la hauteur des paliers.

À quoi correspond le point $I = 0$ sur la troisième courbe ? Comment aurait-on pu l'obtenir avec seulement les deux premières ?

Données numériques à 25°C : $E_{\text{ECS}} = 244$ mV ; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$ V

Formation des complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: $\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ $\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

On note β la constante de la réaction de formation d'un complexe. Ici, $\log_{10} \beta = 24$ pour l'un, 31 pour l'autre.

Que peut-on dire de la stabilité des complexes et de l'influence de la présence de CN^- sur le pouvoir oxydant ou réducteur des ions de fer ? Attribuer à chaque complexe sa constante de formation. Commenter les valeurs de E .

IV Annexe : Données de sécurité pour $K_3[Fe(CN)_6]$ et $K_4[Fe(CN)_6]$

Mention de danger H

H412 : Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Conseils de prudence P

P273 : Éviter le rejet dans l'environnement.

Remarque : en milieu acide l'hexacyanoferrate se décompose notamment en HCN très toxique.

Pour HCN les données de sécurité sont:

H300, H310, H330, H410



Mais, contrairement avec ce qui se passe pour l'ion cyanure libre, la réaction des complexes est assez lente pour ne pas dépasser, dans l'estomac, les capacités d'élimination de l'organisme.