

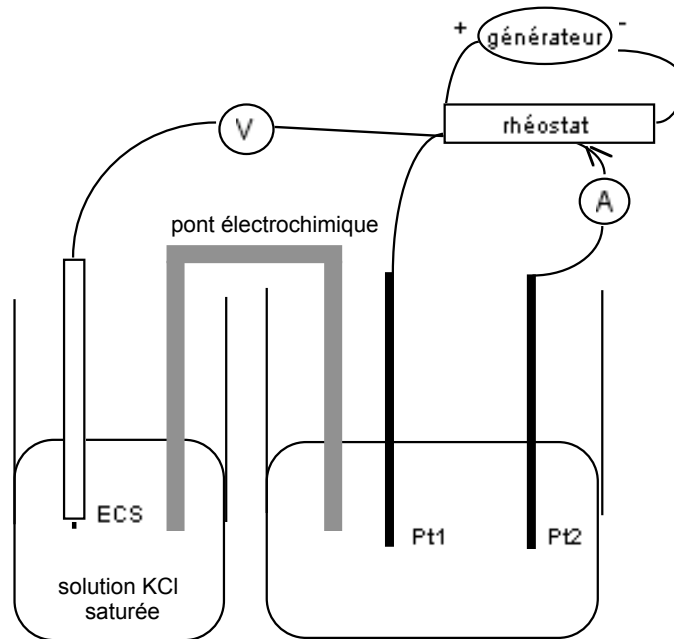
Tracé de courbes intensité - potentiel

1. PRINCIPE

La cinétique d'un phénomène d'oxydo-réduction sur une électrode est caractérisée par la vitesse d'échange des électrons et mesurée par l'intensité du courant traversant l'électrode.

Il s'agit ici de tracer l'intensité du courant i passant par une électrode en fonction du potentiel imposé à cette électrode (par rapport à une référence, par exemple l'ECS).

On trace les courbes $i = f(u)$ grâce au montage à 3 électrodes suivant :



Pt1 est une électrode de platine, appelée électrode de travail. Pt2 est une autre électrode de platine, appelée contre-électrode et ECS est l'électrode de référence (électrode au calomel saturé dont on rappelle que $E_{ECS} = 0,244V$).



On prend soin ici de séparer physiquement l'ECS de la solution à étudier, les espèces présentes pouvant éventuellement diffuser dans son bouchon poreux et ainsi la dégrader. Il faut également penser à « déboucher » l'ECS afin de placer ses différents constituants à la pression atmosphérique.

Le générateur est une alimentation stabilisée délivrant un courant d'intensité maximale de 40 mA et réglée en générateur de tension de 5V.

La connexion à un rhéostat permet de faire varier, par déplacement du curseur, la tension u mesurée par le voltmètre placé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

L'ampèremètre permet de mesurer l'intensité du *courant anodique* (cas représenté) ou celle du *courant cathodique* (par interversion des bornes du générateur).

Choisir le calibre mA- μ A et régler à l'aide de la touche « range » le calibre de façon à afficher XXX.XX (mA).

2. MODE OPERATOIRE

Dans un bécher de 100 mL, on introduit environ 60 mL de solution. Les mesures sont difficiles à réaliser car les valeurs ne sont pas stables. Pour obtenir des courbes correctes, il faut faire des relevés à **intervalle de temps régulier (environ 5 secondes après avoir modifié la position du curseur du rhéostat)** en faisant la lecture des appareils toujours dans le **même ordre** (par exemple commencer par la tension et ensuite lire, au vol, l'intensité).

3. ETUDE DU SYSTEME FE(III)/FE(II) SUR ELECTRODE DE PLATINE

3.1 Courbe anodique

Pour le relevé de la courbe anodique, $i_a = f(u)$, la cellule électrochimique est constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol.L^{-1} .
- une électrode de travail en platine
- une électrode auxiliaire en platine
- une ECS

Relever des mesures de i_a et u en avançant régulièrement le curseur du rhéostat et en notant les valeurs de tension et de courant comme évoqué plus haut. On tâchera de cerner correctement le moment où l'intensité commence à prendre des valeurs notables (typiquement $0,05 \text{ mA}$) : le déplacement du curseur a , à partir de ce moment-là, a une plus grosse influence sur u et i .

Limiter la valeur de i_a à 7 mA .

3.2 Courbe cathodique

Pour le relevé de la courbe cathodique, $i_c = f(u)$, la cellule électrochimique est constituée de :

- une solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ réalisée dans une solution de KCl à 1 mol.L^{-1} .
- les mêmes électrodes que précédemment.



Pensez à intervertir les bornes du générateur par rapport à l'expérience précédente !

Relever des mesures de i_c et u en avançant régulièrement le curseur du rhéostat et en notant les valeurs de tension et de courant comme évoqué plus haut.

Limiter la valeur de i_a à -7 mA

3.3 Courbe de polarisation : résultat et interprétation.

Tracez les deux courbes correspondants aux relevés précédents sur le même graphe. Tracez ensuite, toujours sur le même graphe, point par point, la courbe de polarisation : $i_t = i_a + i_c$ en fonction de u .

La courbe $i_t = f(u)$ correspond au comportement d'un mélange des deux espèces électroactives. Elle coupe l'axe des potentiels en un point unique d'abscisse $u_{\text{éq}}$ correspondant à $i_a + i_c = 0$, c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique entre Fe(III) et Fe(II).

En déduire le potentiel d'oxydoréduction du couple $Fe(III)/Fe(II)$ en milieu cyanure. Déduire du résultat celui des deux complexes hexacyanoferrate (III) ou hexacyanoferrate (II) qui est le plus stable (on rappelle que $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$).

L'examen de la courbe $i_t = f(u)$ montre également qu'il suffit d'imposer une très faible surtension par rapport au potentiel d'équilibre $u_{\text{éq}}$ pour observer une intensité de courant notable. Le système est-il rapide ou lent ?

Pour des surtensions d'environ ± 100 mV, on observe des paliers horizontaux, mettant en évidence la limitation de l'intensité. Quelle en est l'interprétation ?

On constate que pour des surtensions encore plus grandes, les intensités des courants anodiques et cathodiques croissent à nouveau. Interpréter.

4. LIMITATION PAR LE SOLVANT

4.1 Courbes d'oxydation ou de réduction de l'eau

Le montage à 3 électrodes précédents nous permet de tracer la courbe $i = f(u)$ relative à l'eau solvant.

Pour les relevés des courbes anodique et cathodique la cellule électrochimique est constituée de :

- une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- les mêmes électrodes que précédemment.

Relever les valeurs de i (i_a et i_c) en fonction de u en utilisant la même solution. On se contentera de changer la polarité du générateur entre les deux relevés et on se limitera à des valeurs de courants inférieures à 7 mA .

Tracer sur le même graphe les deux courbes et en déduire les surtensions anodiques et cathodiques à vide. Conclure sur le caractère lent ou rapide des couples de l'eau.

4.2 Domaine d'électroactivité de l'eau. Electroinactivité d'un électrolyte.

Le courant augmente ici sans limite et la courbe de polarisation obtenue précédemment comprend deux barrières « infranchissables » définissant le domaine d'électroactivité de l'eau. Ce domaine varie avec le pH et les surtensions cinétiques liées à la nature des électrodes.

Déterminer le domaine d'électroactivité de l'eau sur électrode de platine dans une solution de $\text{pH} = 0,3$.



Tous les oxydants et réducteurs dont les courbes intensité-potentiel sont situées dans le **domaine d'électroactivité de l'eau** sont dits électroactifs. Ils pourront être réduits ou oxydés et une fois atteint leur palier de diffusion, leur courbe intensité-potentiel rejoindra l'une des barrières du solvant.

Toute **espèce** dont l'oxydation (ou la réduction) ne peut avoir lieu qu'en dehors de ce domaine est **électroinactive** dans l'eau.