

Tracé automatisé sous Latispro de courbes $I=f(E)$ d'électrodes

I. Matériel :

- 1 carte Sysam (son alimentation) et un ordinateur doté de Latispro ;
- 2 électrodes de Pt à suspendre à l'aide d'une potence commune en plastique ;
- 1 électrode de référence au chlorure d'argent $Ag_{(s)}/(K_{(aq)}^+, Cl_{(aq)}^-)/AgCl_{(s)}$ (de potentiel voisin de 0,270V, voir feuille sur paillasse-prof) ;
- 1 solution d'acide sulfurique, diacide (aux 2 acidités supposées fortes), de formule H_2SO_4 ; de concentration $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- 2 béchers de 100 ml et 2 béchers de 250 ml ;
- 2 boîtes de résistance à décades permettant d'ajuster R entre 0 et 100Ω ;
- 1 agitateur magnétique et son barreau ; fils de connexion ;
- 1 éprouvette graduée de 25 ml ;
- 1 solution de $(Fe(CN)_{6(aq)}^{4-}; 4 K_{(aq)}^+)$, de concentration $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dont l'ion électroactif est l'ion complexe hexacyanoferrate (II) : $Fe(CN)_{6(aq)}^{4-}$;
- 1 solution de $(Fe(CN)_{6(aq)}^{3-}; 3 K_{(aq)}^+)$, de concentration $c = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dont l'ion électroactif est l'ion complexe hexacyanoferrate (III) : $Fe(CN)_{6(aq)}^{3-}$.

II. Sécurité :

Blouse en coton à manches longues boutonnée, lunettes ou sur-lunettes, masque, paire de gants

Pantalon et chaussures fermées

Ne pas verser de solutions au-dessus d'un montage électrique

Ranger son téléphone dans son sac. Ne pas placer l'agitateur magnétique trop près de son téléphone, ni de l'écran de l'ordinateur

Se laver les mains très souvent ou se les frotter au gel virucide

III. Montage pratique à réaliser (fig 1) :

1. Montage électrique et programmation :

— Principe :

- La Sysam sert à la fois de **générateur de rampe** et de **carte d'acquisition des tensions** $EA1 - EA0 = U$ et $EA1 = -RI$.
- On utilisera une résistance électrique R, dont la valeur sera de $R = 150 \Omega$ ou de $R = 10 \Omega$ selon la valeur qui optimisera les courbes $i=f(E)$.
- On utilise la **sortie SA1** de la carte Sysam en tant que générateur de **rampe de tension**, pendant un temps Δt (fig. 2). Pour cela, on doit piloter la carte Sysam à l'aide du logiciel Latispro.

— Paramétrage de Latis-Pro :

Émission :

décocher le mode gbf
sélectionner *Sortie active*
sélectionner *rampe*
renseigner la tension de travail entre -4V et +4V
fixer le nombre de périodes à 1

Acquisition :

activer les voies EA0 et EA1
sélectionner l'acquisition *temporelle*
choisir un nombre de points ≈ 500
choisir une durée d'acquisition de 30s

Dans la feuille de calcul :

définir l'intensité $I = -\frac{1}{R}EA1$ (avec la valeur **numérique** de R qu'on a choisie)
définir $U = EA1 - EA0$
définir $E = U + E_{ref}$ (avec la valeur numérique de E_{ref})

Courbes :

Tracer I en fonction de E

Lancer une acquisition :

taper F10
le chronomètre en haut à droite de l'écran Latis-Pro indique le temps restant de l'acquisition
on peut arrêter une acquisition en cours, en appuyant sur la touche Echap

Exécution :

refaire *Exécuter* après l'acquisition
remettre I en ordonnées
remettre E en abscisses

— **Exploitation des courbes tracées :**

une fois l'enregistrement fait, on peut zoomer sur une partie utile de la courbe, ou utiliser le pointeur (clic droit avec la souris) pour lire un point (E,I)

2. Montage chimique :— **État de surface des électrodes :**

entre deux séries de mesures, veiller à rincer à l'eau distillée et à essuyer avec du papier joseph les électrodes de platine.

— **Position relative des deux électrodes de Pt :**

l'aire S de surface immergée (si possible identique pour les deux électrodes) et leur distance relative ont une grande influence sur I. Ces paramètres doivent être maintenus constants.

Les électrodes de Pt doivent être bien immergées, ne pas se toucher, ne toucher ni la paroi du bécher, ni le barreau de l'agitateur.

— **Vitesse d'agitation :**

la valeur d'un courant de diffusion i_{diff} dépend de la vitesse de convection (*via* l'épaisseur de la couche limite de Nernst) donc de l'agitation de la solution. Choisir une vitesse d'agitation modérée et commune à toutes les expériences. On positionnera par exemple le potentiomètre de l'agitateur sur 10h10.

— **Économiser les solutions :**

On utilisera une quantité minimale de chaque solution.

IV. Expériences à mener :**1. On dispose des solutions suivantes de concentrations connues :**

acide sulfurique H_2SO_4 :	$(H_3O^+_{(aq)} ; SO_4^{2-}_{(aq)})$
hexacyanoferrate (III) de potassium :	$(Fe(CN)_6^{3-}_{(aq)} , 3K^+_{(aq)})$
hexacyanoferrate (II) de potassium :	$(Fe(CN)_6^{4-}_{(aq)} , 4K^+_{(aq)})$

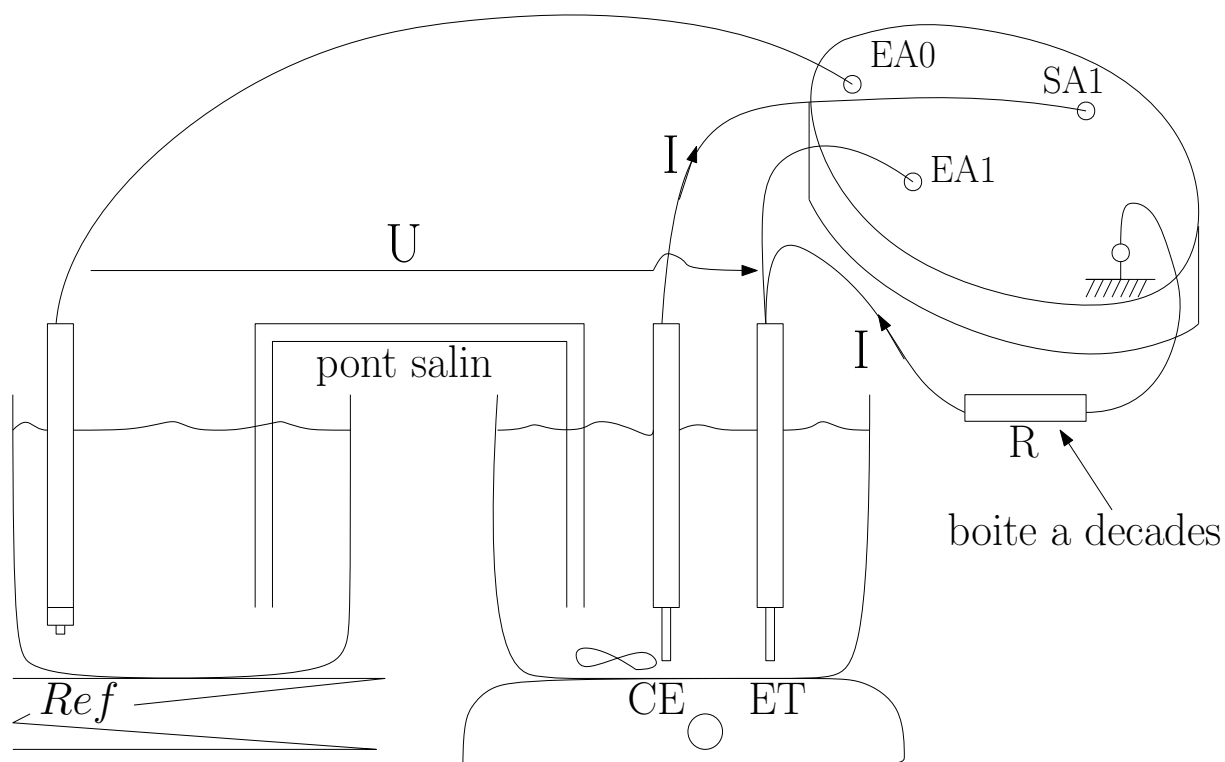


FIGURE 1 – Montage pratique de tracé à trois électrodes.

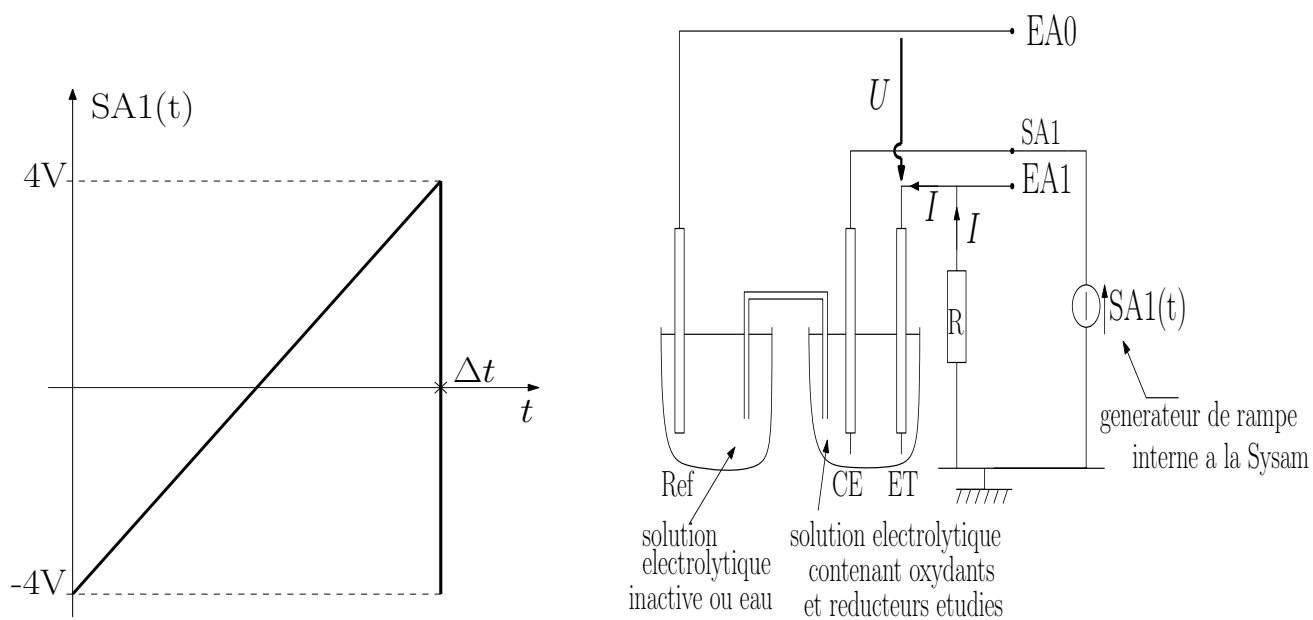


FIGURE 2 – Rampe de tension générée par la sortie SA1. Montage de principe.

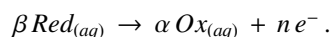
FIGURE 3 – .

Buts poursuivis :

- déterminer le domaine d'inertie électrochimique de l'eau et d'électro-activité des espèces Redox en solution aqueuse,
- déterminer le potentiel d'équilibre E^{Nernst} du couple $(Fe(CN)_{6(aq)}^{3-} / Fe(CN)_{6(aq)}^{4-})$, pour des concentrations données,
- vérifier la proportionnalité d'un courant de diffusion i_{dX} à la concentration $[X^q]$ de l'ion X^q envisagé (concentration dans la solution, hors couche limite de Nernst),
- déterminer la concentration C (inconnue) d'une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium.

Questions théoriques générales :

- Rappeler l'intérêt de la mesure de l'intensité i du courant à une électrode en relation avec un objectif cinétique.
- Rappeler pourquoi un montage à deux électrodes (et non 3) ne permet pas l'obtention d'une courbe $i=f(E)$.
- Soit une électrode anodique de surface immergée S_a , siège d'une réaction électrochimique :



On note D_{Red} le coefficient de diffusion du réducteur Red dans une couche de diffusion d'épaisseur δ située au voisinage de la surface de l'électrode. ON suppose qu'au contact immédiat de l'électrode, on a $[Red]_{x=0} = 0$. On note c_{Red} la concentration molaire volumique de l'espèce Red au sein de la solution, en dehors de la couche de diffusion.

- Rappeler la convention d'orientation du courant i_a circulant dans l'électrode anodique.
- Rappeler dans quels cas le courant i_a admet une valeur limite $i_{a_{diff}}$.
- Démontrer la formule :

$$i_{a_{diff}} = + \left(\frac{D_{Red}}{\delta} \right) n \mathcal{F} \left(\frac{S_a}{\beta} \right) c_{Red}.$$

2. Étude de la courbes $i = f(E)$ d'un système (Pt, solution diluée d'acide sulfurique) :

- Tracer cette courbe expérimentale avec le montage proposé. On pourra l'imprimer ou travailler à l'écran.
- Calculer en théorie le pH de la solution puis le potentiel d'équilibre E_j^{Nernst} de chacun des couples (1)= $H^+ / H_{2(g)}$ et (2)= $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$.
- Dessiner l'allure des deux courbes $i_j = f(E)$ dont la courbe globale tracée est la somme.
- Mesurer sur le graphe expérimental :
 - les potentiels d'équilibre des deux couples (1) et (2);
 - les surtensions anodiques et cathodiques à vide $\eta_{a_{01}}$, $\eta_{c_{01}}$, $\eta_{a_{02}}$ et $\eta_{c_{02}}$ des 2 couples sur Pt. Commenter la précision.
- Qu'appelle-t-on mur du solvant ? Expliquer cette expression.
- Mesurer sur la courbe expérimentale, la largeur du domaine d'électro-activité des espèces redox en solution aqueuse, et y placer le domaine d'inertie électro-chimique du solvant H_2O .
- Voit-on se former des bulles sur chacune des électrodes et si oui pourquoi ?
- Des courants de diffusion sont-ils perceptibles, si oui lesquels ?
- Jeter la solution d'acide sulfurique (dans le bidon de recyclage) avant de passer à la manipulation suivante et ranger la bouteille de solution d'acide sulfurique sur la pailasse du professeur.
- Rincer le bécher.

3. Étude du couple Fe(III)/Fe(II), des ions du fer complexés par les ions cyanures :

- Réaliser plusieurs mélanges M_k des solutions d'ions hexacyanoferrates (III) et d'ions hexacyanoferrates (II), aux concentrations c_3 et c_2 de ces ions, l'une des deux étant variable (par exemple c_2).

Chaque binôme pourra se charger d'un mélange M_{k0} particulier.

- ii. Proposer une manipulation utilisant les mélanges M_k , permettant de vérifier que le courant de diffusion i_{diffX} est proportionnel à la concentration $[X]$ de l'espèce X correspondante.
- iii. Réaliser l'expérience de tracé de la courbe $i = f(E)$ pour le mélange M_{k0} que l'on a choisi. Bien observer ce qu'il se passe sur les électrodes.
- iv. Mettre en commun les résultats et tracer une courbe $i_{diffX} = g([X])$ pour l'un des ions hexacyanoferrate (ou pour chacun des deux). Conclure.
- v. Le système électrochimique étudié Fe^{III}/Fe^{II} sur platine, dans lequel les degrés III et II du fer sont des formes complexées des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} par le ligand cyanure CN^- , est-il «lent» ou «rapide» ?
- vi. Déterminer expérimentalement le potentiel standard E_h^o du couple $(Fe(CN)_{6(aq)}^{3-} / Fe(CN)_{6(aq)}^{4-})$.
- vii. Comparer la valeur théorique (obtenue à partir de $E^o(Fe_{(aq)}^{3+}/Fe_{(aq)}^{2+})$ et des pK_d des deux ions complexes) et la valeur expérimentale.
- viii. La complexation des ions du fer par les ions CN^- a-t-elle un effet sur leur pouvoir oxydant ?
- ix. Commenter les figures 4 et 5.
 Quelle est la valeur du potentiel d'équilibre du couple Fe(III)/Fe(II) que l'on y relève ?
 Identifier le phénomène électrochimique qui s'exprime majoritairement dans chaque zone (A), (B) et (C) de figure 5.
 Les espèces complexes que forment les ions simples Fe^{3+} et Fe^{2+} avec l'ion SO_4^{2-} (voir les **Données**) ont-elles une influence sur le potentiel d'équilibre ?

4. Déterminer une concentration inconnue (dosage) :

- i. Proposer une expérience déterminant la concentration d'une solution de $(Fe(CN)_{6(aq)}^{4-}, 4K_{(aq)}^+)$.
- ii. La mettre en œuvre pour une solution obtenue avec une solution de $(Fe(CN)_{6(aq)}^{4-}, 4K_{(aq)}^+)$ fabriquée à l'aide de la solution-mère, par faible dilution. Chaque binôme pourra mener une expérience donnée, avant la mise en commun.
- iii. Valider la méthode dans un objectif de précision.

5. Faire un compte rendu :

- on exposera les résultats obtenus, les difficultés expérimentales,
- on comparera les valeurs mesurées aux valeurs attendues en théorie,
- on légendera les courbes expérimentales et on y fera les déterminations graphiques qui s'imposent,
- on fera au moins 2 calculs d'incertitudes.

Données à 25°C :

	$H^+ / H_{2(g)}$	$Fe_{(aq)}^{3+} / Fe_{(aq)}^{2+}$	$O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$	$FeSO_{4(aq)}^+ / FeSO_{4(aq)}$
E^o	0.00	0.77	1.23	0.68

Potentiel de l'ECS (électrode au calomel saturé) : $E=245$ mV

Constantes de dissociation d'espèces complexes (ions ou molécule) :

Réaction	constante thermodynamique	dissociation de ...
$Fe(CN)_6^{3-} = 6CN_{(aq)}^- + Fe_{(aq)}^{3+}$:	$K_{d1} = 10^{-31}$	l'ion hexacyanoferrate (III)
$Fe(CN)_6^{4-} = 6CN_{(aq)}^- + Fe_{(aq)}^{2+}$:	$K_{d2} = 10^{-24}$	l'ion hexacyanoferrate (II)
$FeSO_{4(aq)}^+ = SO_4^{2-} + Fe_{(aq)}^{3+}$:	$K_{d3} = 10^{-4.1}$	l'ion $FeSO_{4(aq)}^+$
$FeSO_{4(aq)} = Fe_{(aq)}^{2+} + SO_4^{2-}$:	$K_{d4} = 10^{-2.6}$	la molécule dissoute $FeSO_{4(aq)}$

Réalisation de solutions-mères :

$(Fe(CN)_6^{3-}, 3K_{(aq)}^+)$:
$(Fe(CN)_6^{4-}, 4K_{(aq)}^+)$:
H_2SO_4 :

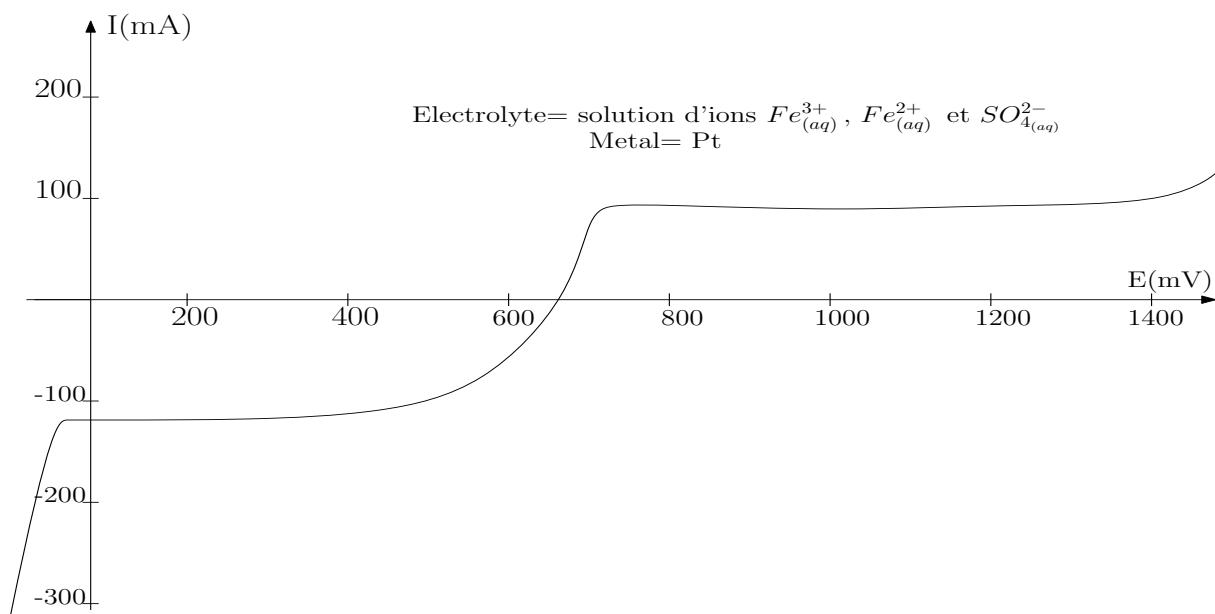


FIGURE 4 – Courbe $i(E)$ d'une électrode ($Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Pt_{(s)}$).

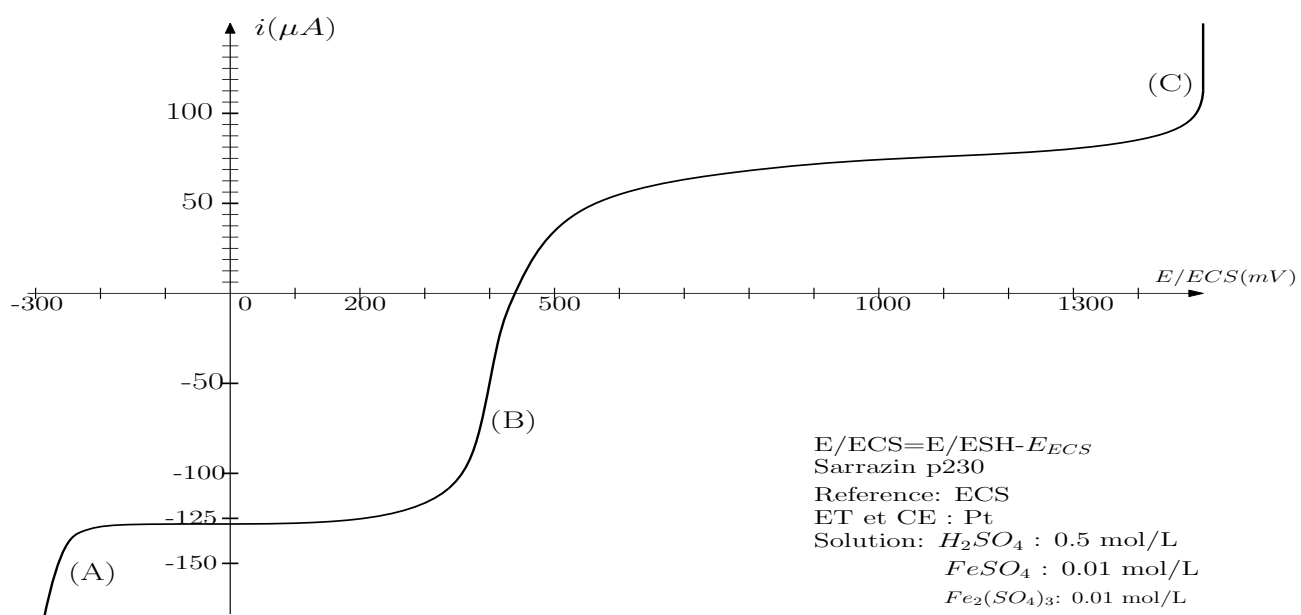


FIGURE 5 – Courbe $i(E)$ d'une électrode ($Fe_{(aq)}^{3+}$, $Fe_{(aq)}^{2+}$, $Pt_{(s)}$).