

Travaux Pratique 2

Travaux pratiques adaptés au
programme des classes
préparatoires aux grandes écoles,
pour les séries PC, PC*, ...



Voltampérométrie et étude du système Ferri/Ferro cyanure

*Toute modification par le professeur est autorisée.
Toute suggestion à l'équipe Origalys est encouragée !*

Electrochem
Origalys



I. Principe du TP

Les solutions étudiées sont réalisées à partir des composés ci-après à différentes concentrations.

- Une solution A de ferricyanure de potassium $[\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{3-}$
- Une solution B de ferrocyanure de potassium $[\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)]^{4-}$
- Une solution C contenant les deux composés en proportion équimolaire.

Données (à 25°C et 1 bar)

Le Fer III du complexe ferricyanure se réduit en Fer II dans le complexe ferrocyanure

$$E^\circ[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 0.46\text{V}/\text{ENH}$$

Le but de ce TP est de tracer les courbes intensité-potential ($i=f(E)$) des trois solutions A, B et C et d'étudier les paramètres qui influencent un système électrochimique.

Le système électrochimique

La mesure d'une différence de potentiel nécessite deux électrodes plongées dans un électrolyte conducteur.

La cellule électrochimique utilisée dans ce TP est un système à 3 électrodes : une électrode de référence, une électrode de travail et une contre-électrode. L'utilisation d'une électrode de référence dont les réactions internes sont connues est nécessaire pour déterminer un potentiel fiable et précis.

Matériel :

Appareil : Potentiostat **OrigaStat** de la marque **OrigaLys** (OGS080, OGS100 ou OGS200)

Connectiques appareil :

- Câble USB 2.0 (Liaison Potentiostat-Ordinateur, Code : X12OGL023)
- Câble secteur (Code : X12OGL024)

Logiciel : **OrigaMaster 5**

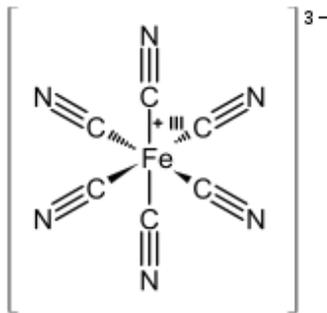
Electrodes :

- Électrode de référence : électrode d'argent Ag/AgCl/KCl (Code : OGR007)
- Pont électrolytique équipé d'une jonction poreuse (Code : D11OGL008)
- Électrode de travail : électrode tournante « OrigaTrod » et son embout de platine $\varnothing 2\text{mm}$ (Référence : EMEDTPTD2)
L'électrode tournante assure la convection.
- Contre électrode : électrode à fil de platine $\varnothing 1\text{ mm}$ (Code : OGV004)

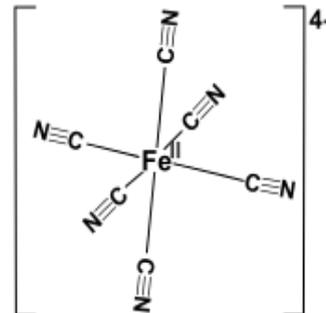


II. Questions préliminaires :

1. Rappelez les paramètres influençant une réaction électrochimique
2. Nous analysons le système du Ferrocyanure/Ferricyanure. Écrivez la réaction d'oxydo-réduction.



Ferricyanure



Ferrocyanure

III. Expériences :

Les organigrammes des expériences 1, 2 et 3 sont montrés et expliqués en annexe.

→ Expérience 1 : Influence de la concentration en ion dans l'électrolyte

Selon le tableau ci-dessous, préparez 9 solutions de 50mL et ajouter du KCl pour avoir une solution saturée en KCl.

Homogénéisez avant expérience.

Conseil

Faire une solution mère des solutions A et B à 1M dans une fiole jaugée de 100mL. Saturer en KCl, ajuster, puis effectuer des dilutions.

	Concentrations		
A (ferricyanure de potassium)	0.1M	0.05M	0.01M
B (ferrocyanure de potassium)	0.1M	0.05M	0.01M
C (équimolaire)	0.1M de chaque	0.05M de chaque	0.01M de chaque

- Vérifier que les extrémités des électrodes soient plongées dans les solutions.
- Tracer les 9 courbes de voltammétrie linéaire sous agitation des 9 solutions ci-dessus.
- Superposer grâce au logiciel
 - Les courbes A à 0.1M, 0.05M et 0.01M
 - Les courbes B à 0.1M, 0.05M et 0.01M
 - Les courbes C à 0.1M, 0.05M et 0.01M
- Exporter les 3 graphiques obtenus et les imprimer.

La solution A permet d'observer la branche cathodique et la solution B permet d'observer la branche anodique. La courbe C permet d'observer le mélange de deux espèces

électroactives.

→ Expérience 2 : Influence de la rotation

- Tracer 10 courbes de voltammétrie linéaire avec la solution A à 0.05M en faisant varier la rotation de 0 tour/min à 1000 tours/min en incrémentant de 100 tour/min à chaque courbe grâce à l'**OrigaTrod**.
- Superposer les 10 courbes.

→ Optionnel - Expérience 3 : Un aperçu de la voltammétrie cyclique sur la solution d'Hexacyanoferrate II/Hexacyanoferrate

Lancer une voltammétrie cyclique sur la solution C à 0.05M en 3 cycles.

IV. Exploitation et questions :

- 1) Quel est le rôle du KCl ? Une concentration précise est-elle nécessaire ?

Expérience 1 :

- 2) Ecrire les réactions rédox sur les courbes $i=f(E)$ et analyser les courbes obtenues (potentiels de demi vague et potentiels à $i=0$). Est-ce que les valeurs sont en accord avec les données ?
- 3) Grâce aux courbes de la solution C, répondez à la question : Le système Ferri/Ferro cyanure est-il un couple lent ou un couple rapide ? Expliquez votre réponse.
- 4) Avec la courbe C, concluez sur l'influence de la concentration en espèce électroactive sur la réaction électrochimique.

Expérience 2 :

- 5) Le passage d'un courant correspond à des mouvements macroscopiques de charge et ainsi, à des déplacements macroscopiques de matière. Rappelez les trois différents processus de déplacement de la matière. Sur lequel agit-on dans cette expérience ?
- 6) Expliquez de manière simple la présence d'un palier de diffusion lorsque la rotation est forte.

Expérience 3 :

- 7) Qu'apporte une voltammétrie cyclique par rapport à la voltammétrie linéaire ? Que pouvez-vous observer sur le système Hexacyanoferrate II/Hexacyanoferrate III ?

Question bonus : Que pouvez-vous déduire sur les valeurs des coefficients de diffusion des espèces $[K_3(Fe(CN)_6)]^{3-}$ et $[K_4(Fe(CN)_6)]^{4-}$. Peuvent-ils être considérés comme similaires ?

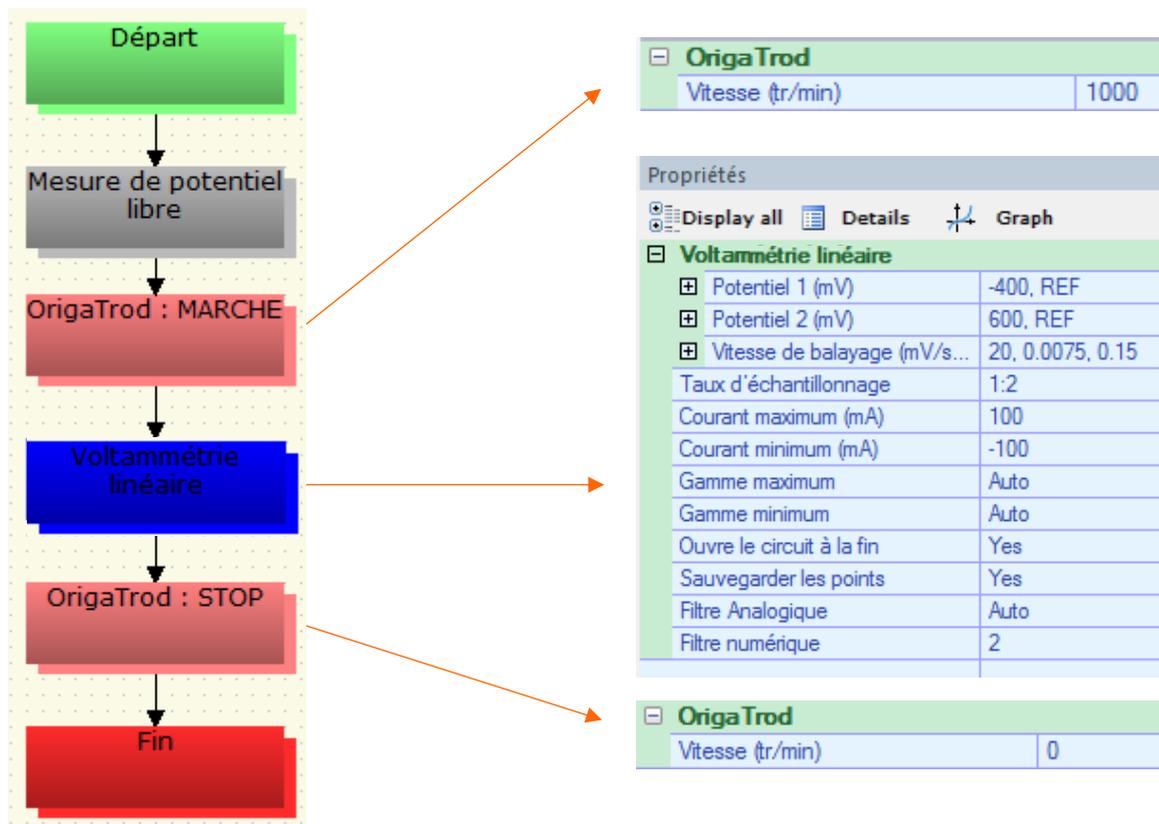
Annexes

A. Utilisation des appareils de la gamme **Origastat**

Le guide d'utilisation complet des OGS est le document : « Comment démarrer avec l'OGS ».

B. Organigrammes spécifiques pour les expériences 1, 2 et 3

Expérience 1 :

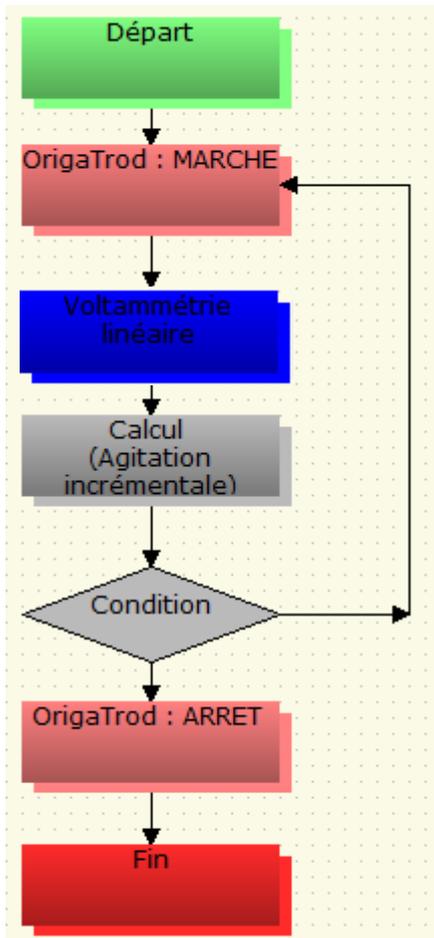


La « Mesure de potentiel libre » en début d'organigramme est une astuce pour vérifier la bonne installation de la cellule électrochimique avant une manipulation.

Rappel : Outil « Superposer » pour comparer les courbes :

- ➔ Se positionner sur une des courbes tracées
- ➔ « CLIC DROIT », superposer
- ➔ Sélectionner les courbes à superposer
- ➔ Valider

Expérience 2 :



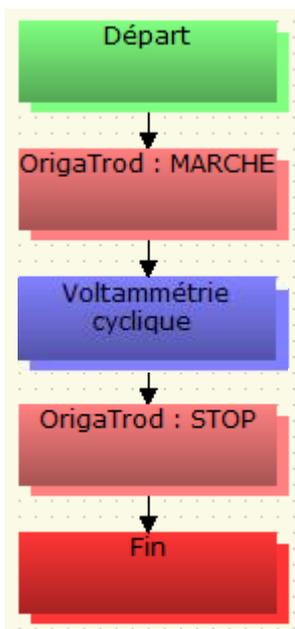
OrigaTrod	
Vitesse (tr/min)	A

Voltammétrie linéaire	
Potentiel 1 (mV)	-400, REF
Potentiel 2 (mV)	600, REF
Vitesse de balayage (mV/sec.)	20, 0.0075, 0.15
Taux d'échantillonnage	1:2
Courant maximum (mA)	100
Courant minimum (mA)	-100
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Ouvre le circuit à la fin	Yes
Sauvegarder les points	Yes
Filtre	Auto
Lissage en temps réel	2

Calcul	
Équation	A, A+100

Condition	
Condition	A>1000

OrigaTrod	
Vitesse (tr/min)	0



Propriétés	
Display all Details Graph	
Voltammétrie cyclique	
Potentiel 0 (mV)	-400
Potentiel 1 (mV)	-400
Potentiel 2 (mV)	600
Vitesse de balayage (mV/sec.)	100, 0.003, 0.3
Taux d'échantillonnage	1:2
Courant maximum (mA)	100
Courant minimum (mA)	-100
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Filtre	Auto
Lissage en temps réel	2
Cycle	3
Ouvre le circuit à la fin	Yes
Sauvegarder les points	Yes
Entrée auxiliaire	No

Pour le Professeur

Notions étudiées :

- Système oxydant-réducteur
- Courbe Intensité-potentiel
- Domaine d'inertie électrochimique du solvant
- Surtensions – Etude d'un système rapide
- L'influence de l'agitation : Mise en évidence du palier de diffusion et des mécanismes de transports de matière
- Notion de réversibilité

Notions étudiées - Expérience 1 : Influence de la concentration, notions de surtensions

Notions étudiées - Expérience 2 : Le palier de diffusion, transport de matière

Notions étudiées - Expérience 3 : Notions sur la voltammétrie cyclique, notions sur la réversibilité d'un système

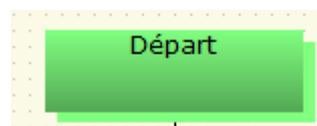
Mise en place de la paillasse et stockage :

Se reporter aux Travaux Pratiques 1.

Informations complémentaires :

Dans l'expérience 2, une variable est utilisée pour incrémenter la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Cette variable A (= vitesse de rotation de l'électrode tournante) est définie dans le bloc « Départ » de l'organigramme.



Propriétés	
Display all Details Graph	
Initialisation - Configuration de la cellule	
Electrodes connectées avec	OGS/OGF
Cellules connectées sur	3 électrodes
E1 input	No
E2 input	No
Sonde de température	No
Paramètres Instruments	
Critères d'arrêt de sécurité	
Initialisation des variables	
A	-> 200
B	0
C	0
D	0
LoopX	0
LoopY	0
Cycle	0

Dans l'expérience, le bloc start n'a pas dû être modifié car la variable A était initialement égale à 0 (agitation de 0 à 1000 tour/minute).

Si par exemple une rotation initiale de 200 tour/min est souhaitée (rotation de 200 tour/min à 1000 tour/min), il est nécessaire d'inscrire 200 dans la valeur initiale de A (dans le bloc start).

Courbes de correction :

Expérience 1 :

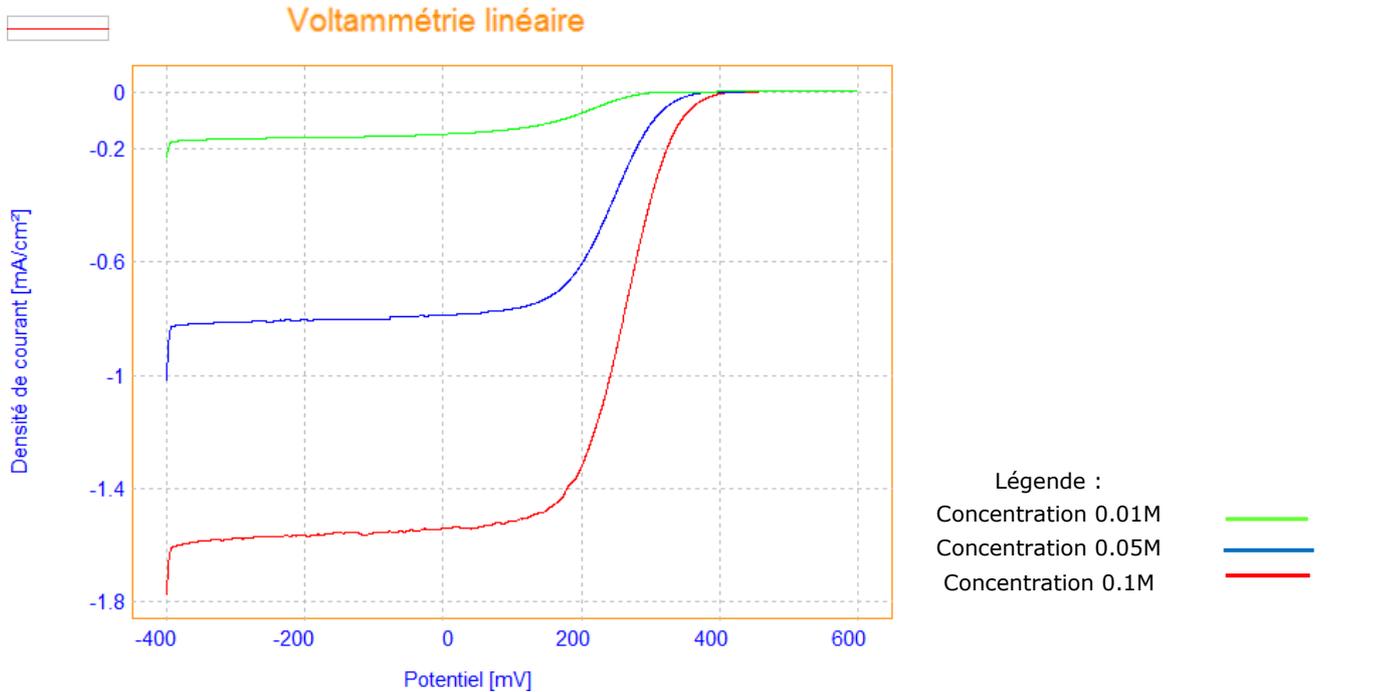


Figure 1 : Courbe $i=f(E)$ de la solution A à différentes concentrations

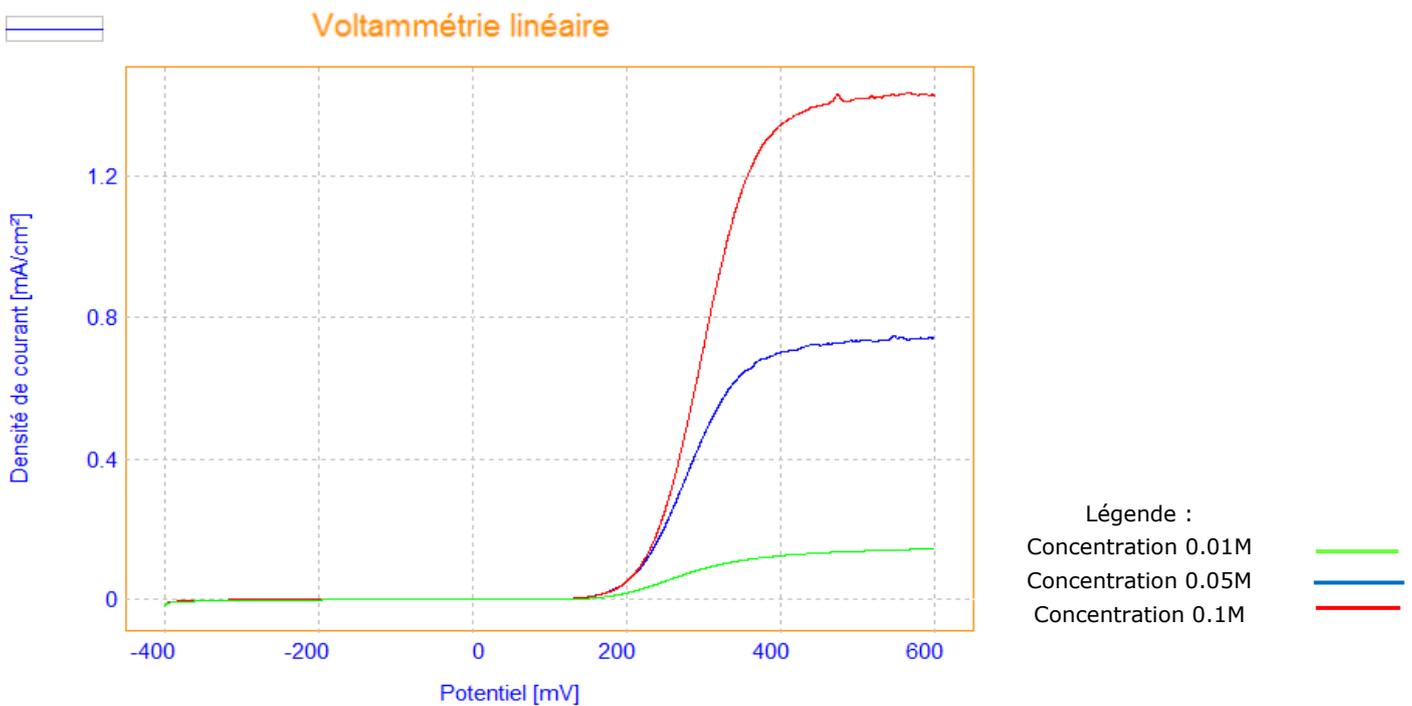


Figure 2 : Courbe $i=f(E)$ de la solution B à différentes concentrations

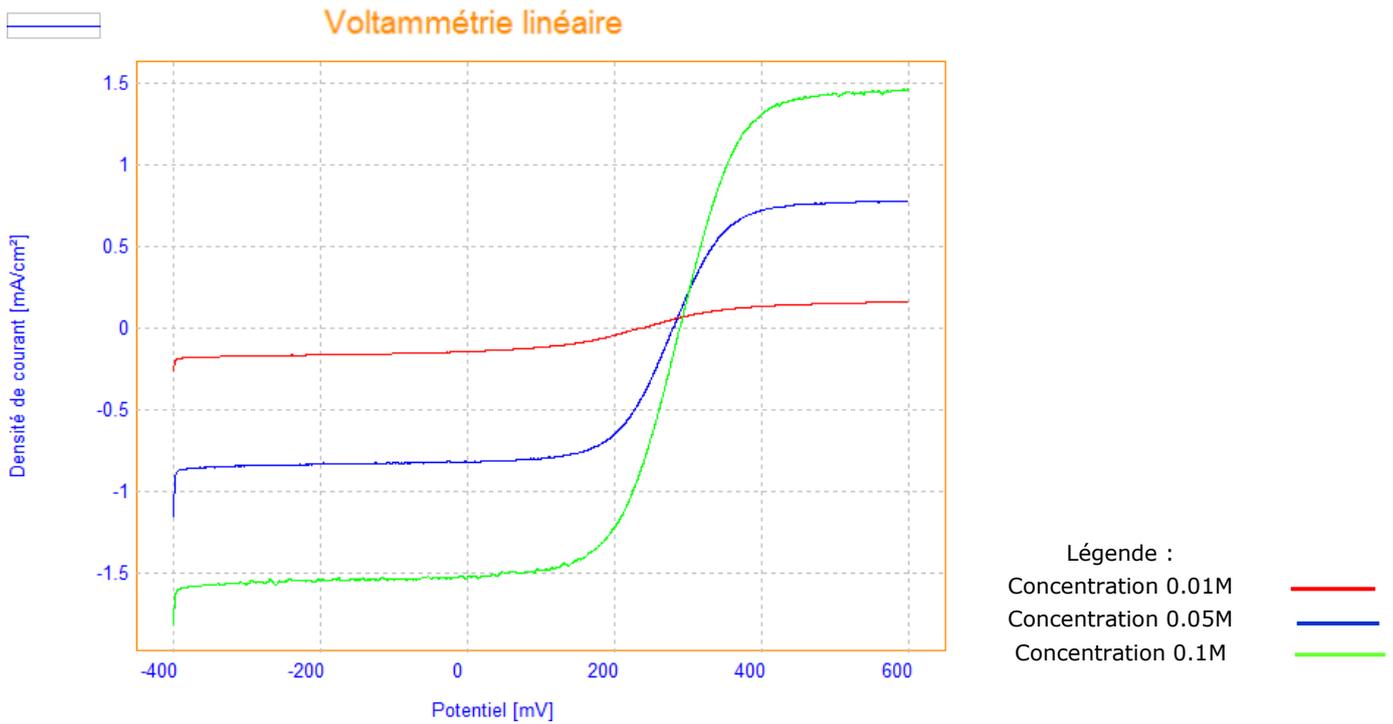


Figure 3 : Courbe $i=f(E)$ de la solution A à différentes concentrations

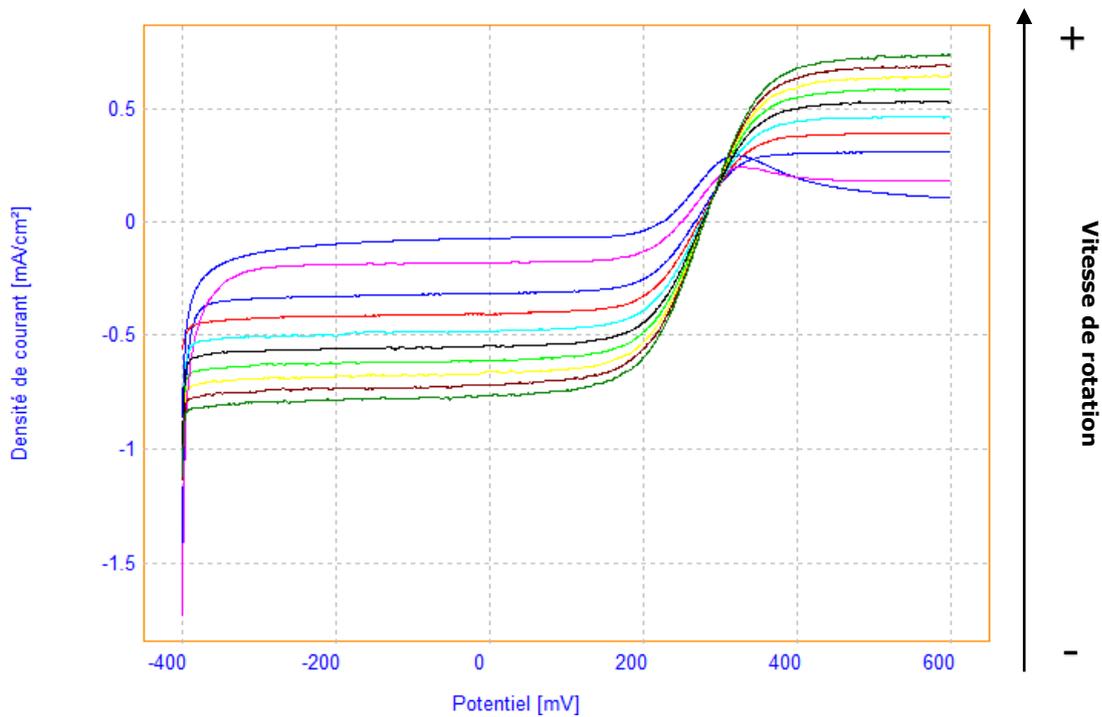


Figure 4 : Voltammétrie à différente vitesse de rotation sur la solution C à 0.05M

Expérience 3 :

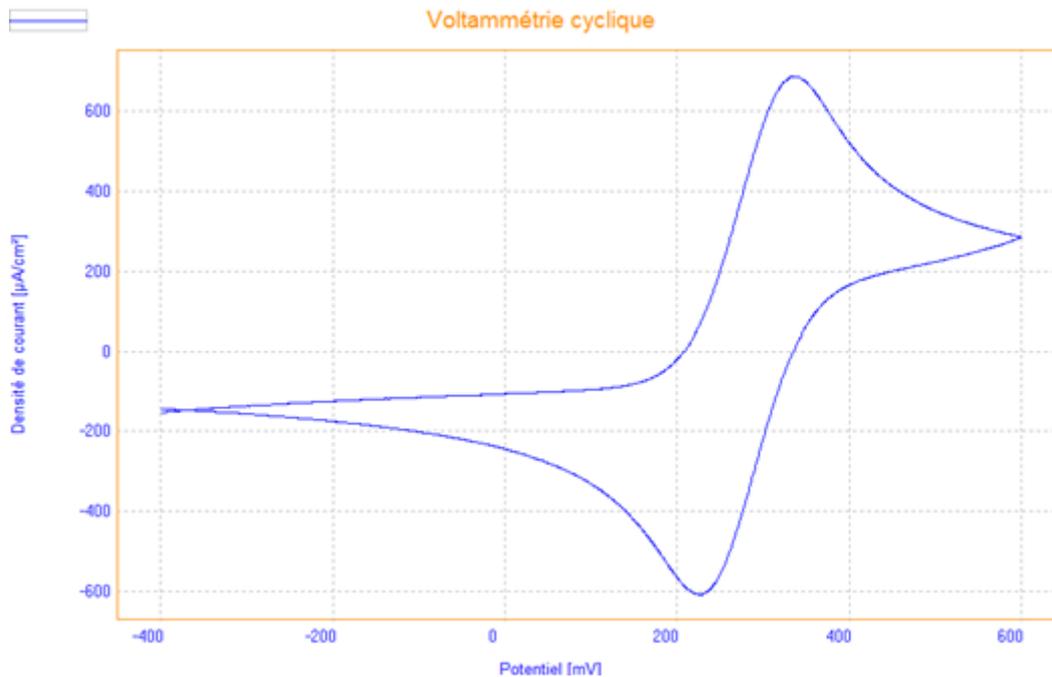


Figure 5 : Courbe de voltammétrie cyclique sur la solution C à 0.05M (cycle 2)

Option : Afficher qu'un seul cycle d'une voltammétrie cyclique sur la courbe

- ➔ Se positionner sur la courbe tracée et « CLIC DROIT »
- ➔ Sélectionner « Trajet »
- ➔ Choisir Cycle et rentrer le numéro du cycle voulu (rentrez 2 à 2 pour avoir le cycle 2)