

Courbes intensité-potentiel-Application

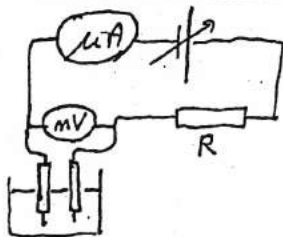
Proposition de manipulation :

- Courbe intensité potentiel du fer. Potentiel de Flade – Passivation
- Réseau de courbes intensité potentiel au cours du dosage des ions Fe^{2+} par le permanganate
- Application : dosage redox des ion Fe^{2+} par le permanganate à courant imposé avec 2 électrodes indicatrices

Le dosage à courant imposé nécessite un montage intensiostatique ; il y a deux moyens de le réaliser :

- avec une alimentation stabilisée
- avec un potentiostat

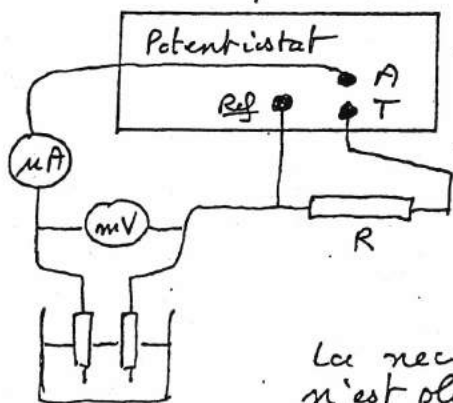
• Avec une alimentation stabilisée (celui que vous ferez)



La résistance R doit être très grande devant la résistance de la cellule électrochimique qui peut varier en fonction des événements qui y ont lieu -

Ainsi le courant sera déterminé par la tension affichée au générateur et par R .

• Avec un potentiostat



Si R est constant et qu'on impose une tension constante entre T et Ref , le courant qui circulera dans la cellule placée dans le circuit auxiliaire sera constant quelques soient les événements qui interviennent dans la cellule.

La nécessité d'une résistance R très grande n'est plus impérative mais il faut qu'elle ne soit pas trop petite ; en effet le courant à imposer étant très faible, la tension à régler entre T et Ref ne doit pas être très petite sinon le potentiostat ne pourra pas réguler -

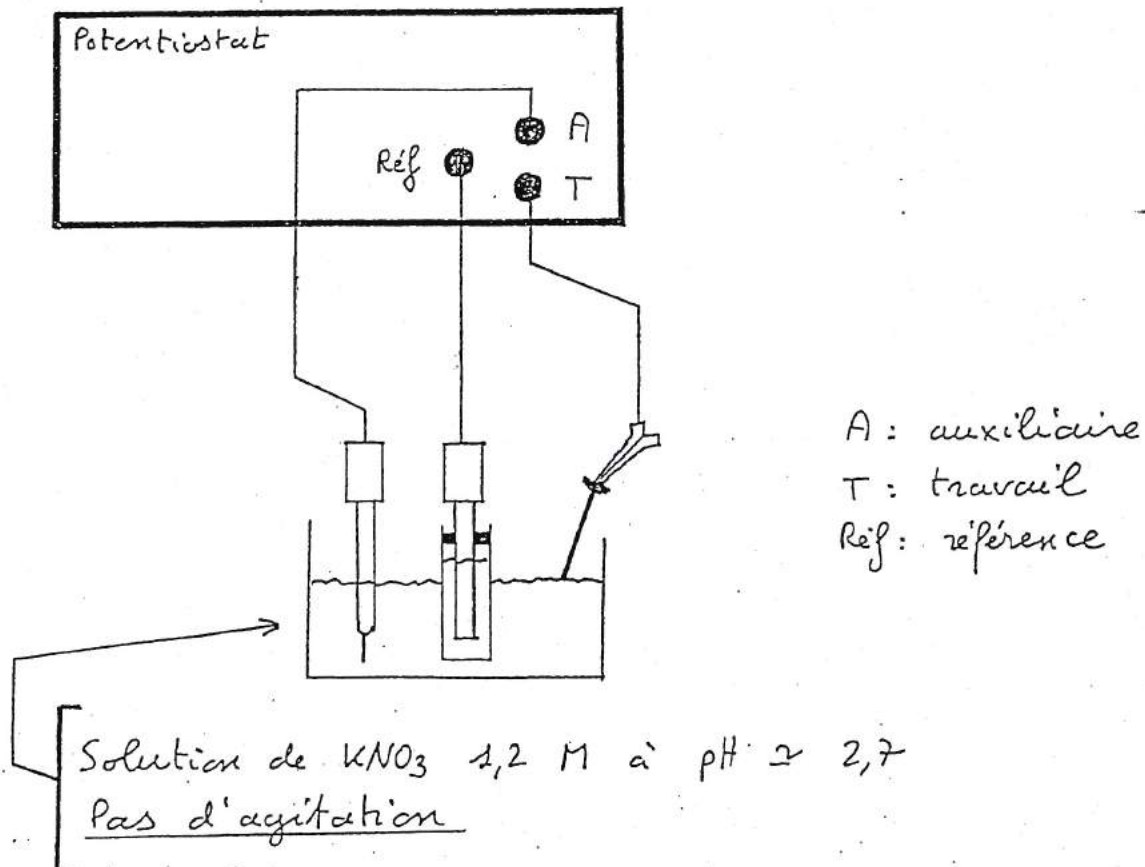
Courbe intensité potentiel du fer

Potentiel de Flade - Passivation

Référence : L'oxydoréduction
J Sarrazin & N Verdaguer
Ellipses p 236-237-238

- Electrode de travail : clou dont la pointe est décapée ;
il est positionné de manière à ce que seule l'extrême pointe du clou soit en contact avec la solution.
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3 .

Mise en œuvre expérimentale (Trace point par point)



Le potentiostat piloté par ordinateur que nous avons appartient à la gamme Voltalab fournie par Radiometer Analytical.

le modèle utilisé est un PGP 201 (très important car le logiciel de pilotage fait la différence entre les différents modèles de la gamme Voltalab)

Le logiciel de pilotage s'appelle Voltamaster 4.

- Double clic sur l'icone Voltamaster 4 pour ouvrir le logiciel.
- Allumer le PGP 201
Sur la fenêtre du potentiostat, on voit apparaître
PGP 201
X0009
- Aller dans le menu Files puis New sequence : un cahier de labo s'ouvre.
- Aller dans le menu Settings puis Instrument Setup : la fenêtre Instrument Setup s'ouvre.
 - Serial Port : il faut mettre 1
 - Potentiostat : cliquer sur ▼ pour dérouler le menu et sélectionner PGP 201
 - cliquer sur Test la réponse suivante doit apparaître :

Instrument	PGP 201
Version	X0009
 - cliquer sur OK

- Facultatif : on peut remplir le cahier de labo :
Logbook et Initial Data

Pour tracer la courbe $I = f(V)$

- Aller dans le menu Sequence
puis cliquer sur :

 Sequence Edition : la fenêtre
Sequence Edition PGP201
s'ouvre

 Voltametry

 Pot Linear V
dans le cadre Method } double clic

Pot Linear V s'inscrit alors dans le
cadre Sequence à droite

 Pot Linear V
dans le cadre Sequence

 Edit

 choix des paramètres :

Potentiel 1 mV

▼

Potentiel 2 mV

▼

} on ne
touche pas

Scan Rate mV/sec

Maximum range ▼

Minimum range ▼

} on laisse.

"Open circuit at end" doit être sélectionné

"Save Points" aussi

 on clique sur OK

on se retrouve dans la fenêtre Sequence Edition

- Aller ensuite dans le menu RUN puis cliquer sur Start
- Enregistrer sous :
 Taper Flade GR x B y
 avec $x = 1, 2$ ou 3 $GR =$ groupe
 $y = 1$ à 10 $B =$ binôme
 (Vous tapez votre numero de groupe et votre numero de binôme).
- Cliquer Enregistrer et C'EST PARTI !!

Il est possible de transférer les données recueillies sur Excel - Pour cela on va dans le menu Curve et on clique sur Export Data

⇒ Excel est ouvert :

Sur la feuille 1 : colonne A : les potentiels
 colonne B : le courant

Il est possible de tracer la courbe sous Excel ; pour cela : Menu "Insertion" et on clique sur "Graphique", puis "Nuage de points" et on sélectionne un sous type de graphique : celui ci  convient le mieux -

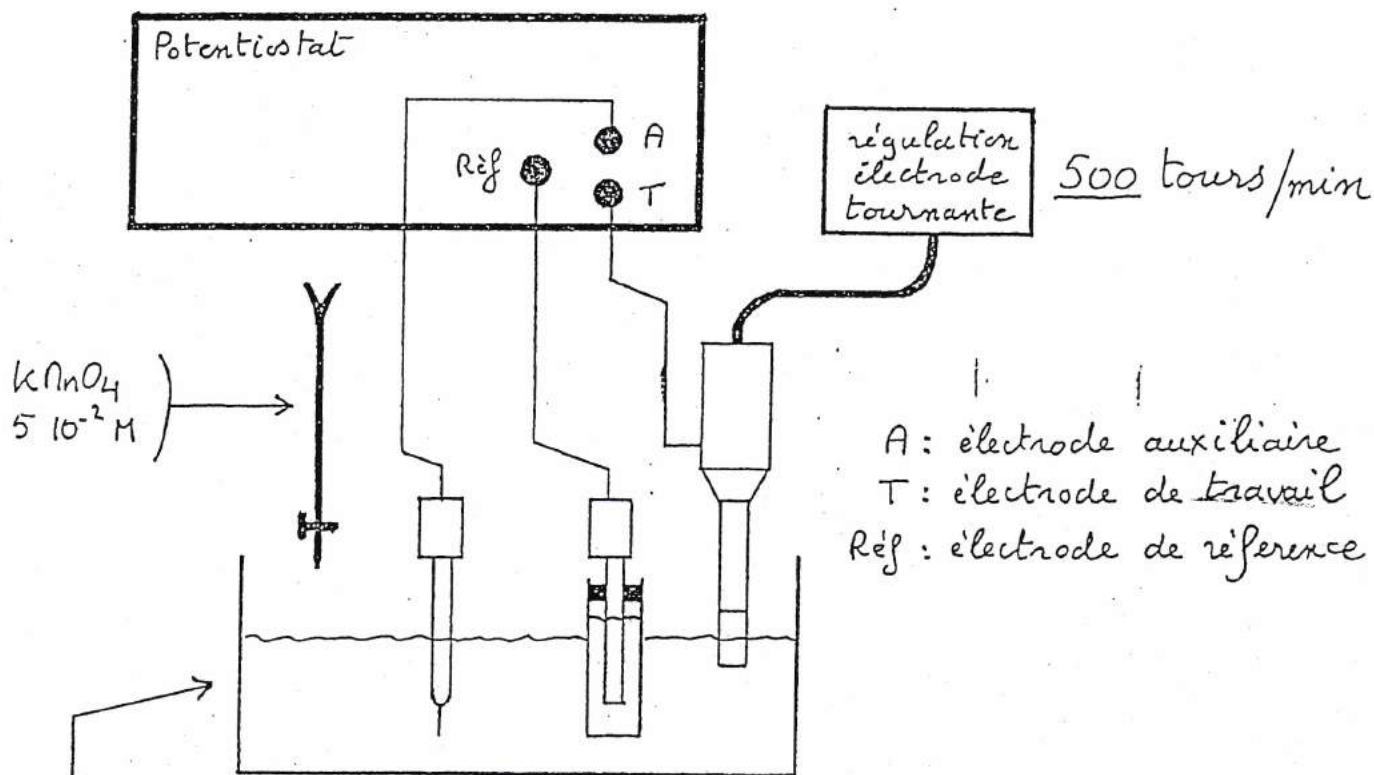
Tracé d'un réseau de courbes intensité - potentiel au cours d'un dosage

équivalence = 8,2 mL

Exemple : dosage redox de Fe^{2+} par MnO_4^-

- Electrode de travail : electrode tournante avec embout en Pt
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3

Mise en œuvre expérimentale (Tracé point par point)



200 ml d'une solution de sulfate ferreux 10^{-2} M dans H_2SO_4 1 M.

Le volume équivalent de KMnO_4 à verser est 8 cm^3 .

On trace les courbes intensité - potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ d'un "mur" à l'autre du solvant (ici l'eau) pour 0, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 cm^3 de KMnO_4 versés (c'est à dire pour

On trace quatre courbes $i = f(V)$ d'un "muer" du solvant à l'autre pour :

$V_{\text{HNO}_4^-} = 0$ $V_{\text{HNO}_4^-} = 0,5 \text{ Veg}$ $V_{\text{HNO}_4^-} = \text{Veg}$
et $V_{\text{HNO}_4^-} = 1,5 \text{ Veg}$ -

Pour tracer on suit à chaque fois la procédure décrite précédemment. pour Flade -

les paramètres seront :

Potentiel 1	-350 mV
Potentiel 2	1750 mV
Scan Rate	10 mV/sec

Chaque courbe sera enregistrée sous le nom :

RCa GRx By

RC = réseau de courbe

GR = groupe $x = 1, 2 \text{ ou } 3$

B = binôme $y = 1 \text{ à } 10$

$a = 1, 2, 3 \text{ ou } 4$

avec courbe n° 1

courbe n° 2

courbe n° 3

courbe n° 4

$V_{\text{HNO}_4^-} = 0$

$V_{\text{HNO}_4^-} = 0,5 \text{ Veg}$

$V_{\text{HNO}_4^-} = \text{Veg}$ repéré à la goutte

$V_{\text{HNO}_4^-} = 1,5 \text{ Veg}$

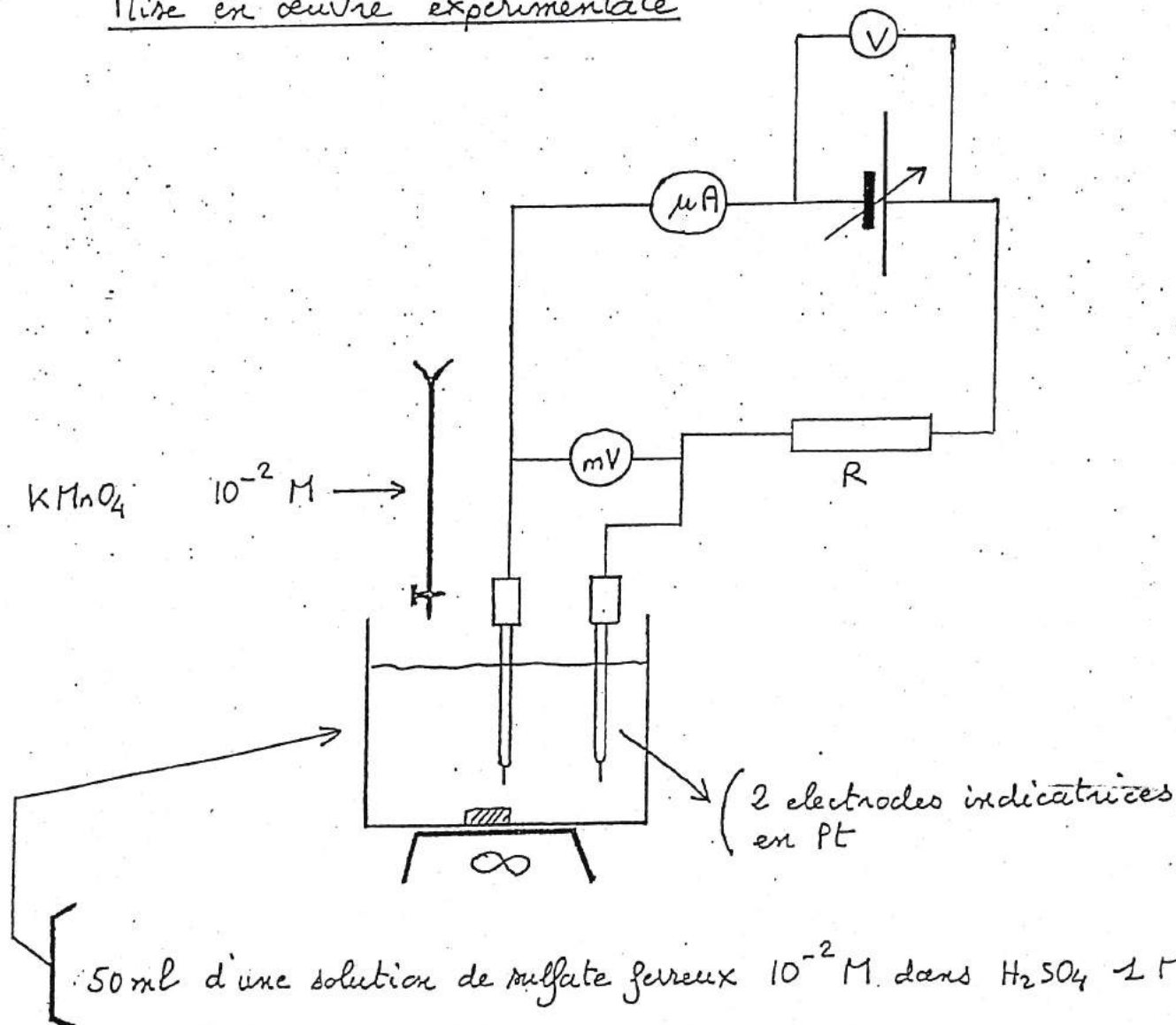
Le logiciel Voltmaster 4 permet de superposer les courbes "New Curve puis Overlays" mais ne permet pas de sauvegarder la somme des courbes -

On devra alors transférer les courbes vers Excel une à une et faire "Copier coller" pour tout mettre sur la même feuille de calcul -

Dosage potentiométrique à courant imposé

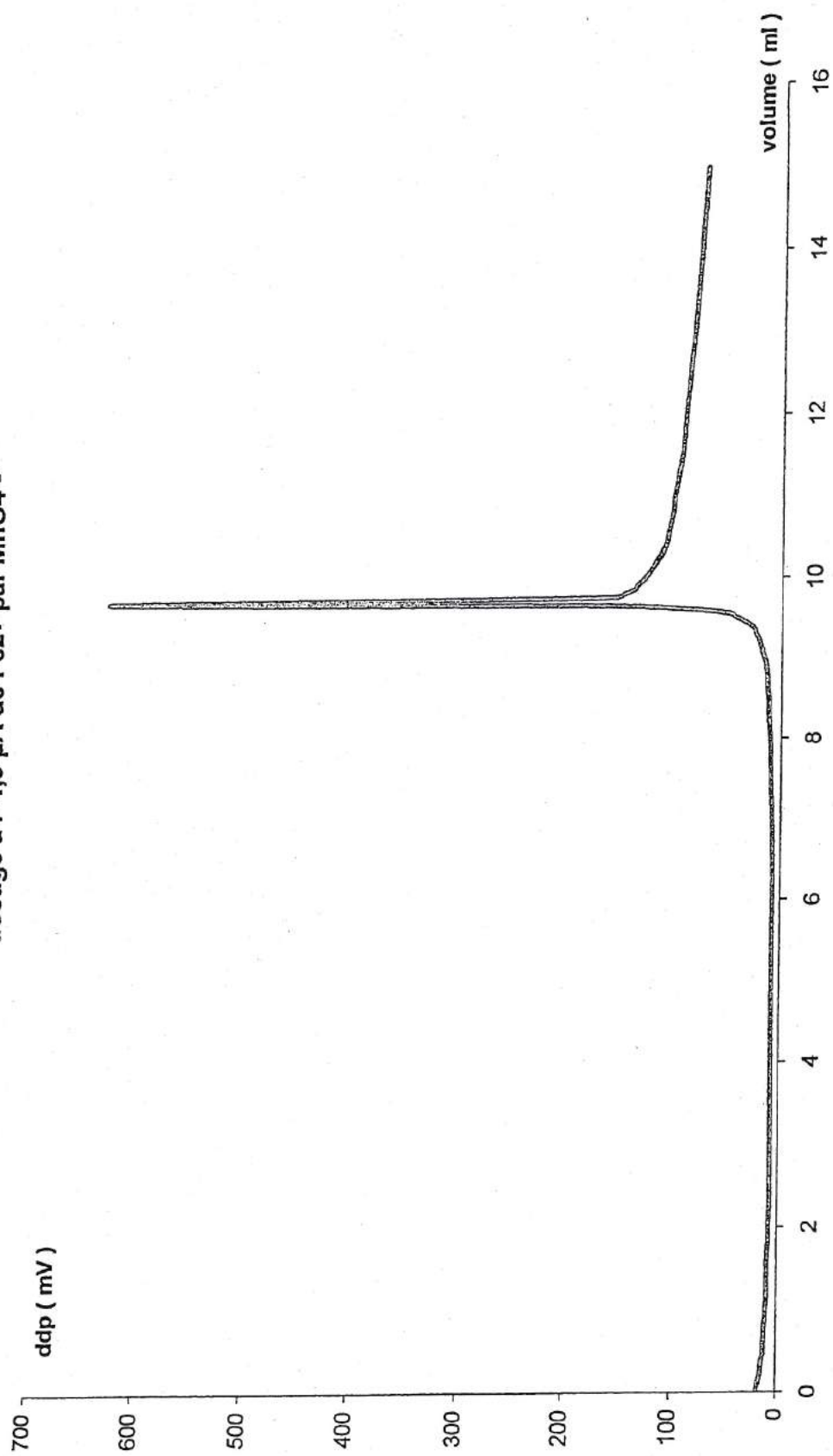
Exemple : dosage redox de Fe^{2+} par MnO_4^- avec deux électrodes indicatrices en platine.

Mise en œuvre expérimentale



On impose un courant de $1,5 \mu\text{A}$
Pour cela, on réalise un montage intensistatique comme indiqué ci-dessus. R doit être très grand devant la résistance de la cellule - En pratique une boîte à décade de $11 \cdot 10^6 \Omega$ convient et on impose le courant à l'aide d'un générateur.

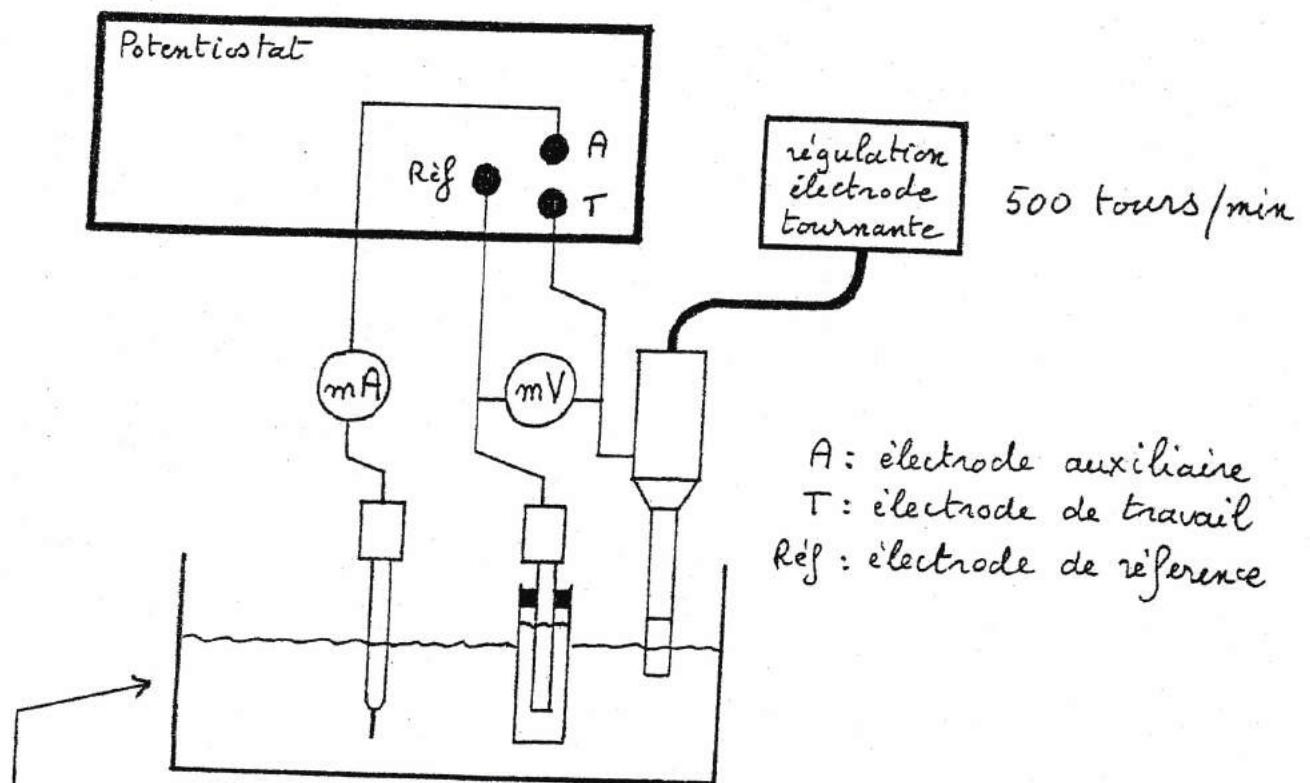
dosage à $i=1,5 \mu\text{A}$ de Fe^{2+} par MnO_4^- -



Courbe intensité-potentiel du couple Cu^{2+}/Cu sur platine

- Electrode de travail : électrode tournante avec embout en Pt
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3

Mise en œuvre expérimentale



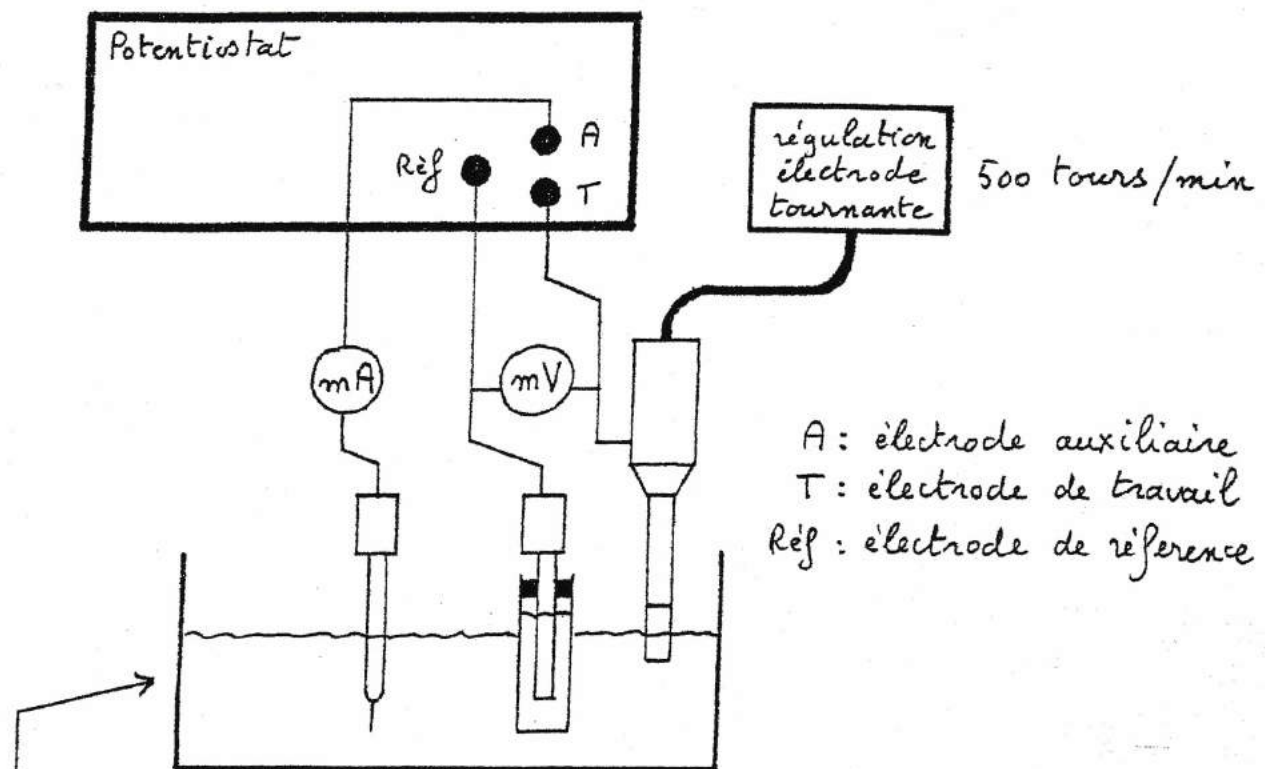
[200 ml d'une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M
dans H_2SO_4 1 M .

- Potentiel de départ (P.E.C.S) : 0
- Potentiel d'arrivée (P.E.C.S) : -950 mV
- Vitesse de balayage : 1 mV/s
- Nettoyage de l'électrode tournante : voir à la fin

Courbe intensité-potentiel du couple Sn^{2+}/Sn sur platine

- Electrode de travail : électrode tournante avec embout en Pt
- Electrode auxiliaire : platine
- Electrode de référence : calomel avec allonge de protection remplie de KNO_3

Mise en œuvre expérimentale



[200 ml d'une solution de chlorure d'étain
 10^{-2} M dans H_2SO_4 1 M]

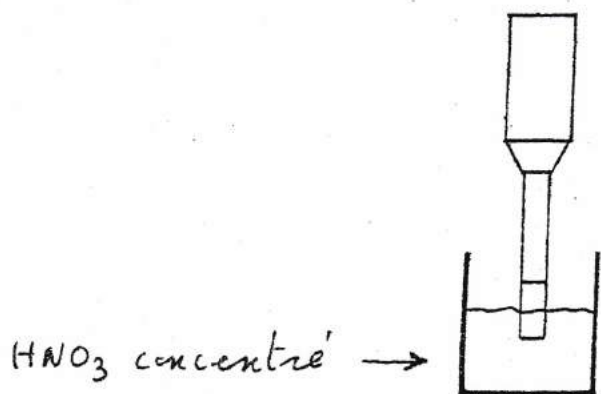
- Potentiel de départ (/ ECS) : 0
- Potentiel d'arrivée (/ ECS) : -750 mV
- Vitesse de balayage : 1 mV/s
- Nettoyage de l'électrode tournante : voir à la fin

Nettoyage de l'électrode tournante.

Après avoir tracé la courbe intensité-potentiel du couple Cu^{2+}/Cu sur platine, la pastille de platine de l'électrode tournante est recouverte de cuivre métallique : il suffit de regarder l'embout de l'électrode tournante pour s'en convaincre.

Pour poursuivre, il faut nettoyer la pastille de platine de l'électrode tournante ; pour cela, on fait tremper l'embout de l'électrode tournante dans de l'acide nitrique concentré pendant 10 minutes puis on rince abondamment : la pastille de platine doit retrouver son aspect argenté et brillant.

Nettoyage de l'électrode tournante :



Après avoir tracé la courbe intensité-potentiel du couple Sn^{2+}/Sn sur platine, la pastille de platine est recouverte d'étain métallique. Pour nettoyer on procède de la même manière mais avec HCl concentré, puis rinçage, puis HNO_3 concentré et rinçage.