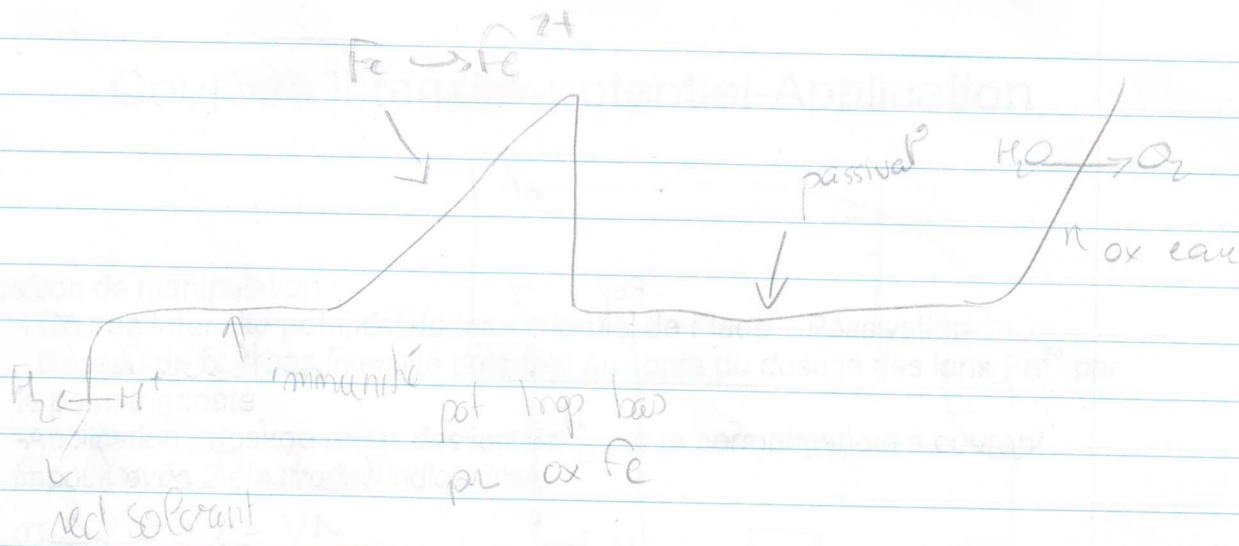
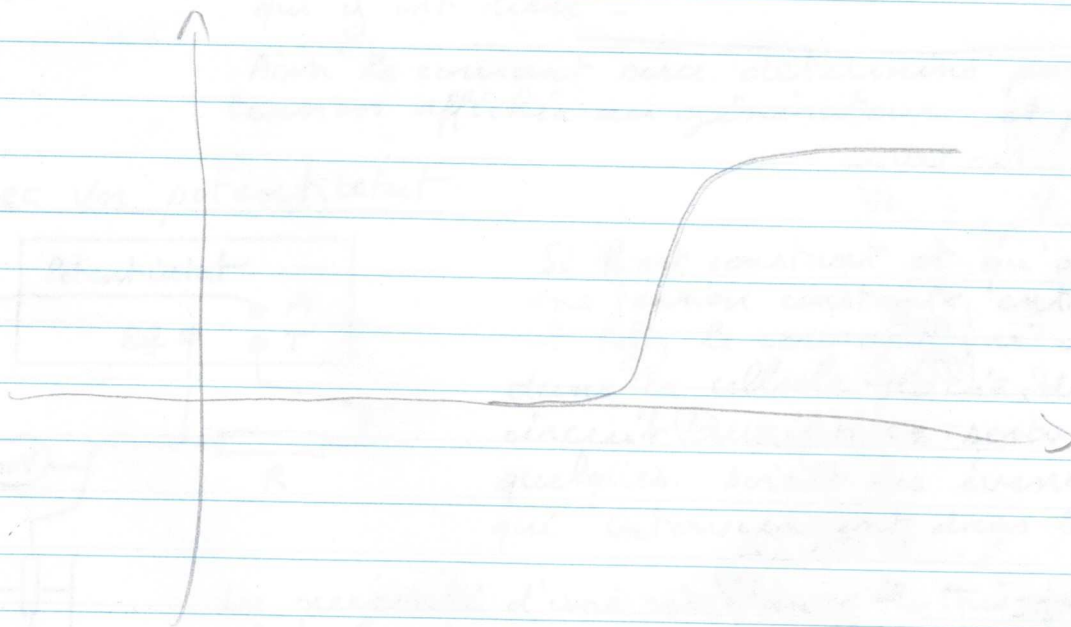
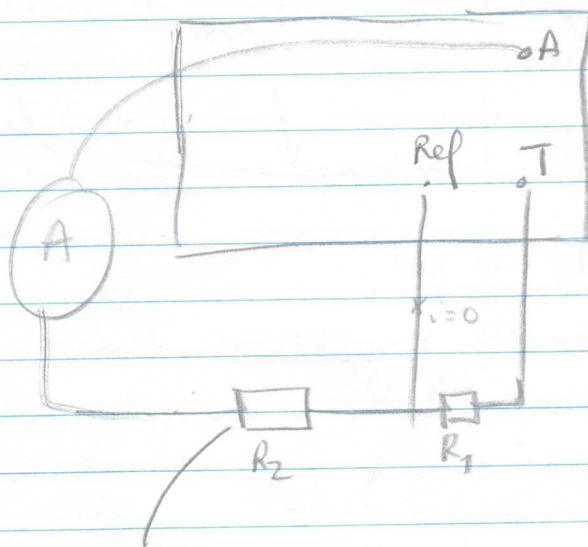




↓ décalé car γ fer $\times$ pas γ Pt

électrode → Brucker





resistance relatif.

$$R_1 = 1000 \Omega$$

$$V \text{ entre } T \text{ \& } ref$$

$$1V \Rightarrow i = 1 \text{ mA}$$

$$R_1 = 1000 \Omega \quad i = 1 \text{ mA}$$

$$R_2 = 500 \Omega \quad i = 2 \text{ mA}$$

$$R_1 = 100 \Omega \quad 10 \text{ mA}$$

$$R_1 = 10 \Omega \quad 100 \text{ mA}$$

$$R_1 = 2000 \Omega \quad i = \frac{1}{2} \text{ mA}$$

$$R_1 = 1000 \Omega$$

$$V_{T/ref} = 1V$$

$$i = 1 \text{ mA}$$

$$R_2 = 1000 \Omega$$

entre T & A il ya 2V

$$\text{si } R_2 = 10000 \Omega$$

entre T & A 11V

$$\text{si } R_2 = 100000 \Omega$$

entre T & A 101V

$$R_2 = 200000 \Omega$$

T & A 201V

Courbes intensité-potentiel-Application

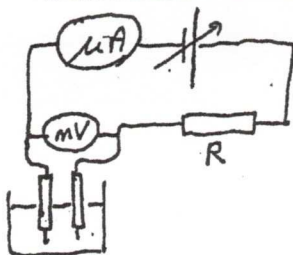
Proposition de manipulation :

- 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

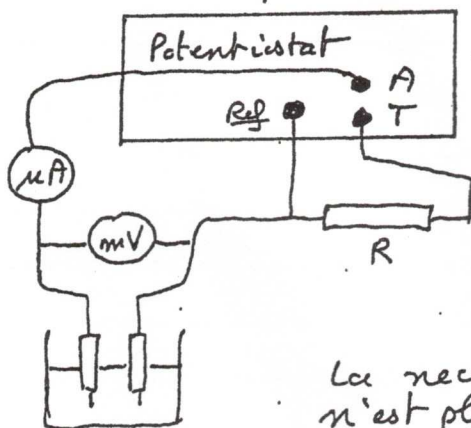
● Avec une alimentation stabilisée (celui que vous ferez)



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 quelque 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.

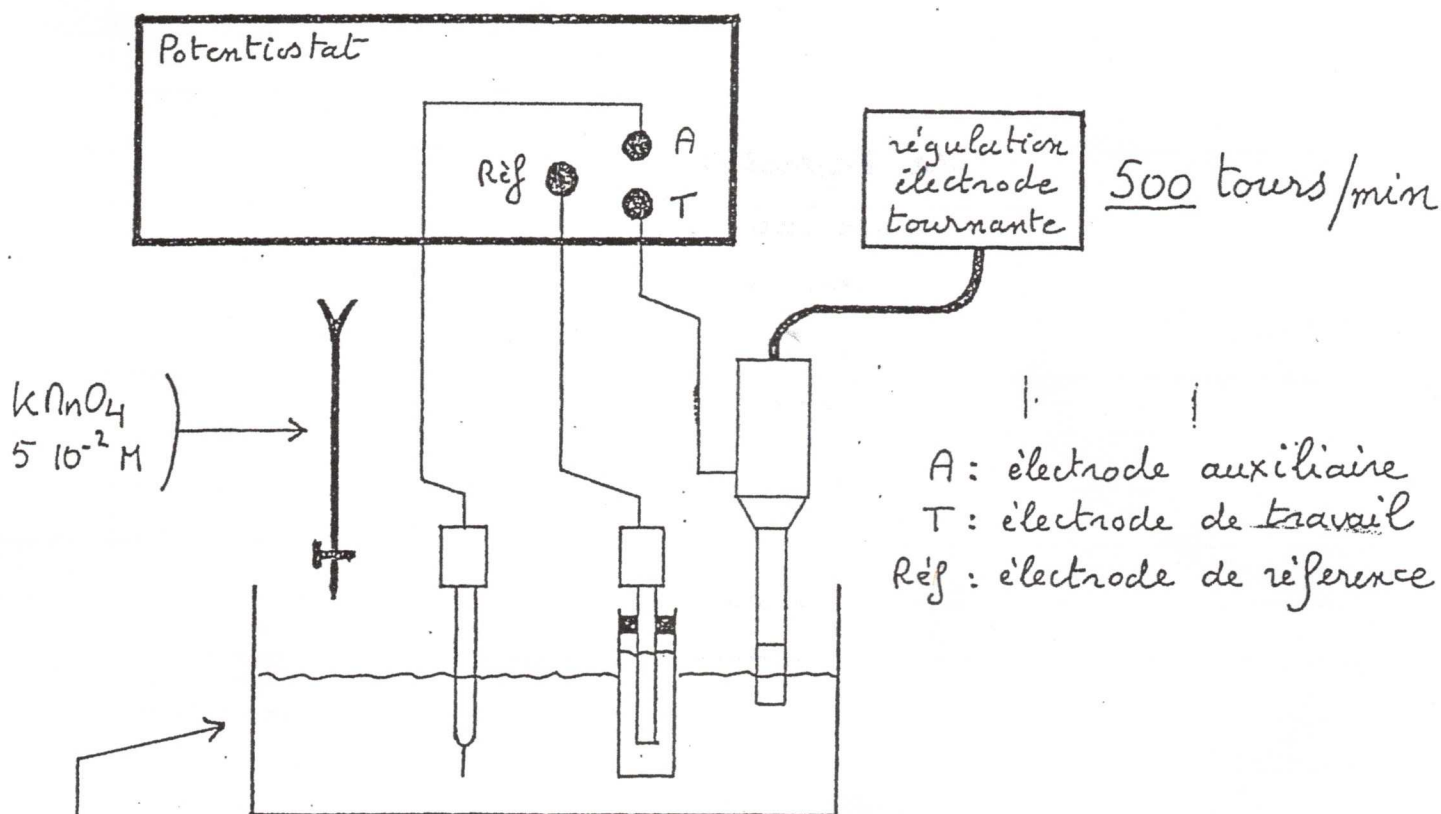
Trace d'un réseau de courbes intensité - potentiel au cours d'un dosage

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 (Trace point par point)

Faire tourner par obs le régime de diffusion



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

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 0, 1, 2, 3, 4, 5 volumes équivalents de KMnO_4).

On trace quatre courbes $i = f(V)$ d'un "mur" 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 = linéaire $y = 1 \text{ à } 10$

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

avec courbe n° 1

courbe n° 2

courbe n° 3

courbe n° 4

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

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

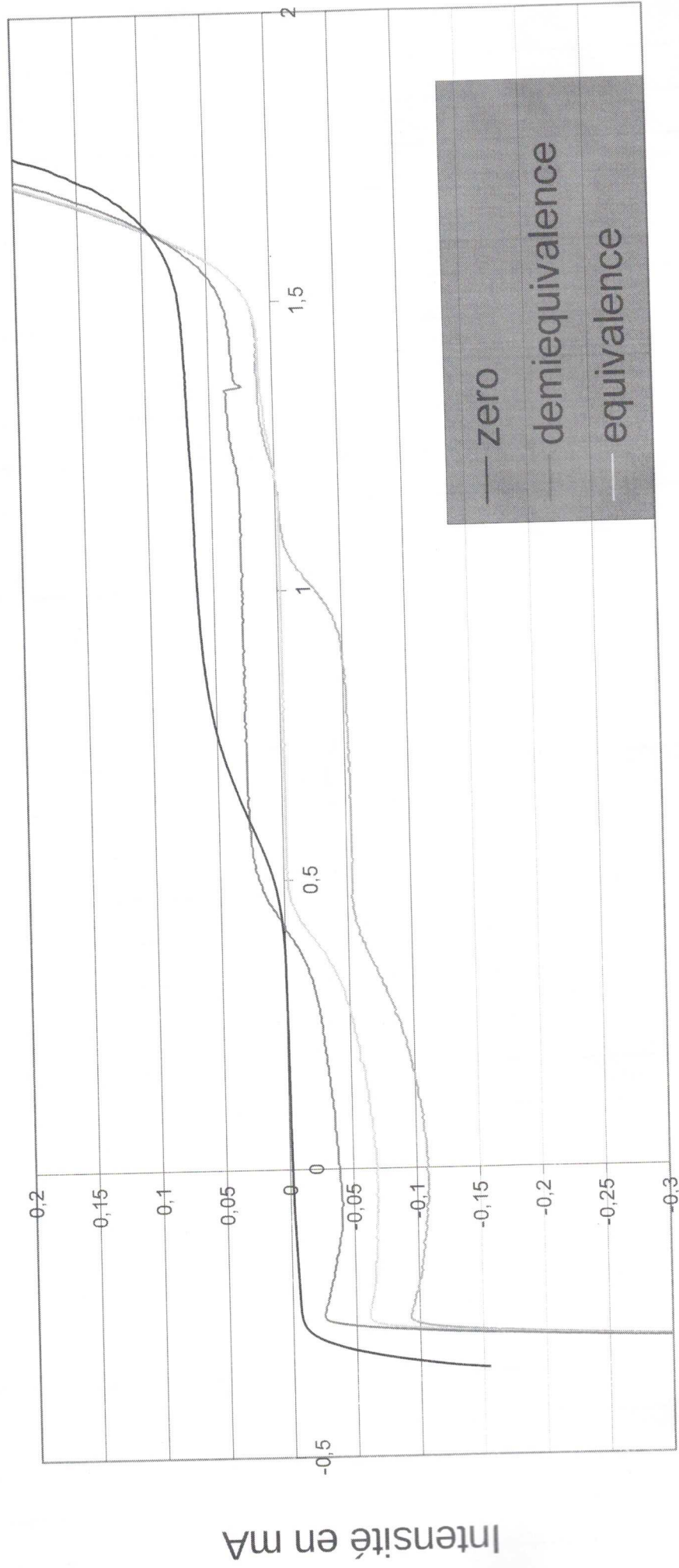
$V_{\text{HNO}_4^-} = \text{Veg}$ repéré à la goutte

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

Le logiciel Voltamaster 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 -

Réseau de courbes intensités potentiels



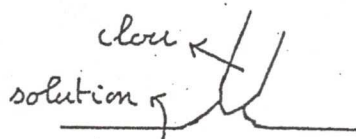
Potentiel en V

Courbe intensité potentiel du fer

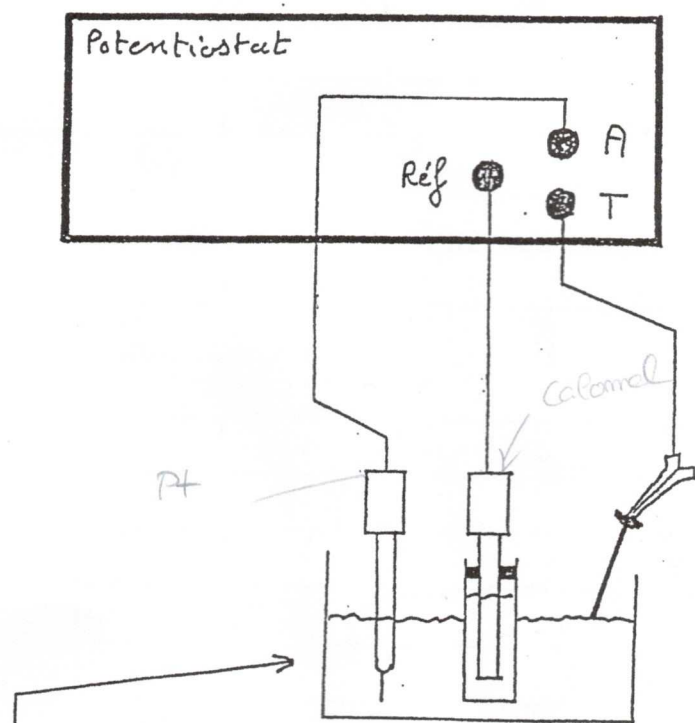
Potentiel de Flade - Passivation

Reference : L'oxydo-réduction
J Sarrazin & N Verdaguer
Ellipse 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)



A : auxiliaire
T : travail
Réf : référence

Solution de KNO_3 1,2 M à pH $\approx$ 2,7
Pas d'agitation

- 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

$y = 1$ à 10

(Vous tapez votre numero de groupe et votre numero de binôme).

GR = groupe
B. = binôme

- Cliquer Enregistrer et C'EST PARTI !!

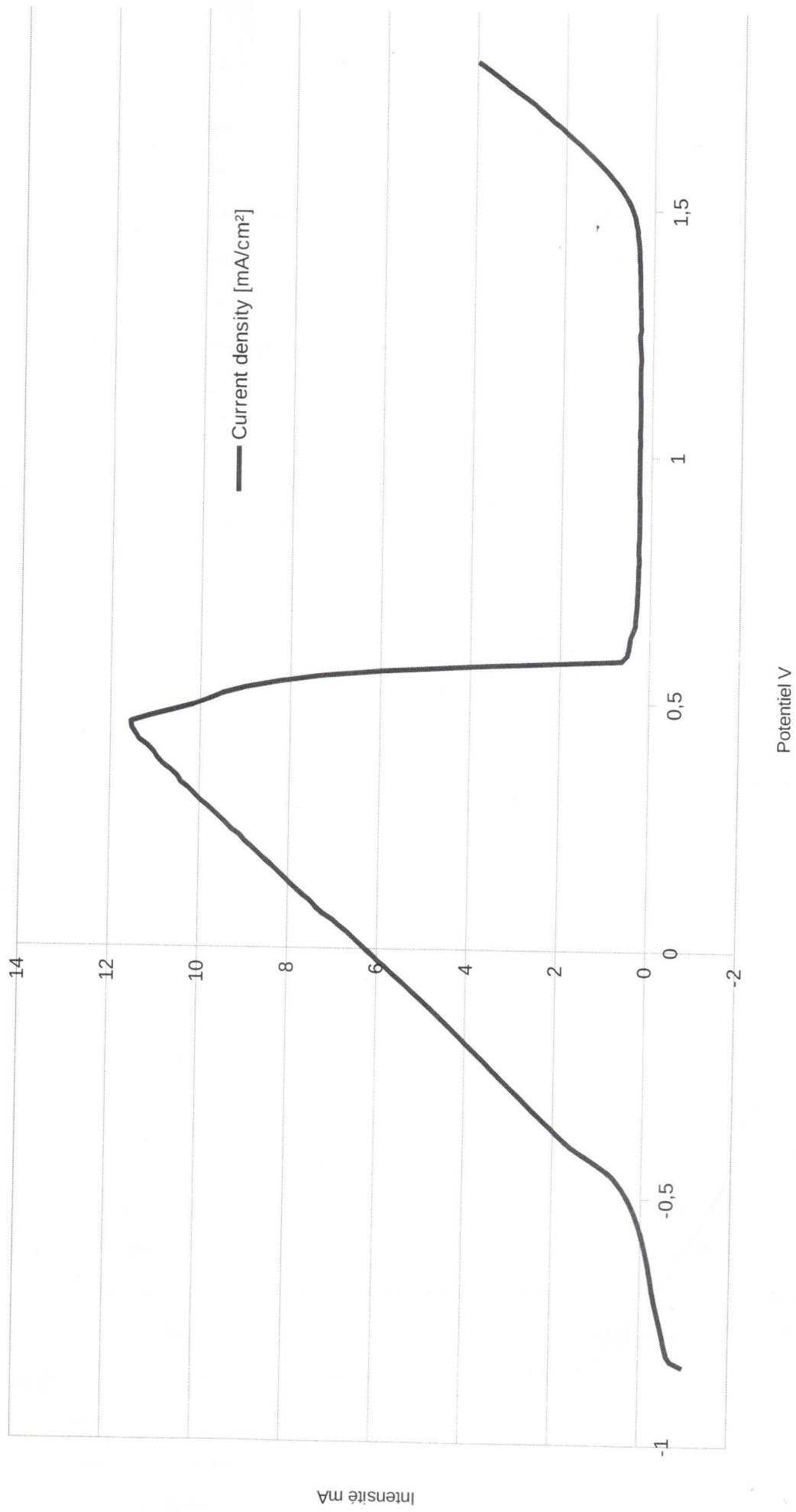
Il est possible de transférer les données recueillies sur Excel - Pour cela on va dans le menu Curve et on clique sur Export Data

⇒ Excel est ouvert :

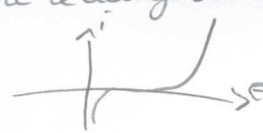
Sur la feuille 1 : colonne A : les potentiels
colonne B : le courant

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 -

Courbe de Flade



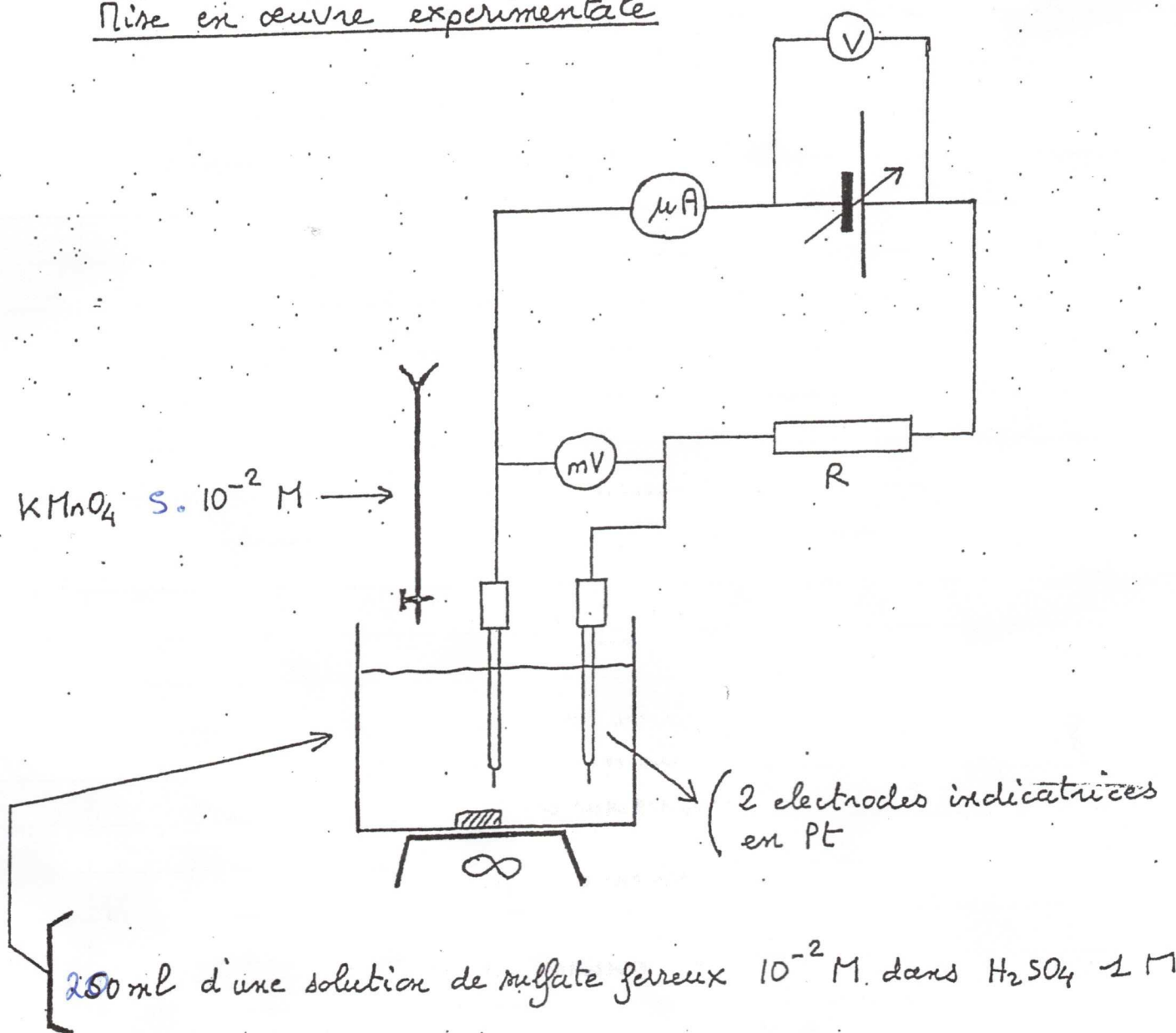
Avantage de la méthode : si couple lent on ne peut pas faire le dosage à $i=0$
cas pot non définis.
 $\neq 0 \Rightarrow$ pot déf



Dosage potentiométrique à courant imposé

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

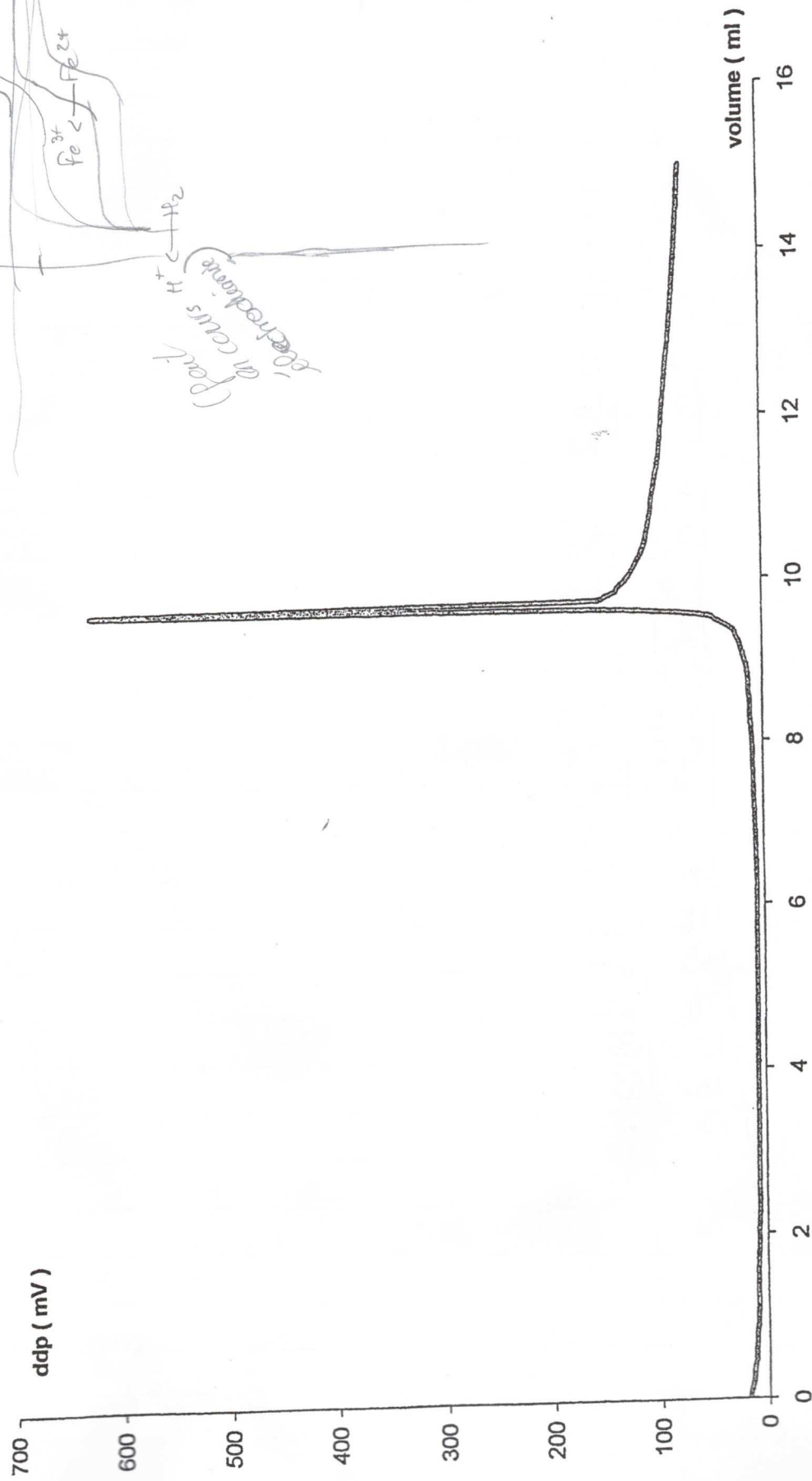
Mise en œuvre expérimentale



On impose un courant de $1,5 \mu\text{A}$

Pour cela, on réalise un montage intensostatique 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^- -



Dosage potentiométrique a courant imposé du sulfate ferreux

