3 D.12	Tracé des courbes $i = f(V)$ pour un système rapide (Fe^{3+} / Fe^{2+})

Durée :			Bibliographie :
	Préparation	20 min	[13] [31][38] [90]
	Manipulation	10 min	

Prérequis	Objectifs	Thème d'enseignement
Savoir : - reconnaître des électrodes ; - utiliser un multimètre.	- Mettre en évidence la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction des ions fer(II) et fer(III) au contact d'une électrode de platine.	- Courbes $i = f(V)$ - Électrolyse

Matériel		Réactifs
électrodes de platine	2	$(NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2$ 6 H_2O, sel de MOHR, solution à 0,1 mol·L^{-1}
électrode de référence au calomel	1	$(NH_4)Fe^{III}(SO_4)_2$ 12 H_2O, « alun ferrique ammoniacal », solution à 0,1 mol·L^{-1}
cristallisoir de 400 mL	1	
générateur de courant continu		
ampèremètre	1	
millivoltmètre	2	

Principe

On introduit dans une cuve à électrolyse une solution équimolaire en ions fer(II) et fer(III). On mesure la différence de potentiel entre l'électrode au calomel et chacune des électrodes de mesure en platine et le courant qui traverse le circuit lorsque l'on fait varier la tension délivrée par le générateur.

Mode opératoire

a) Montage simple à trois électrodes (voir schéma p. 250)

Verser 20 mL de chaque solution dans le cristallisoir. On obtient ainsi une solution équimolaire en ions fer(II) et fer(III). Intercaler une électrode au calomel à égale distance des deux électrodes de platine. Relier les deux électrodes de mesure aux bornes d'un générateur de courant continu en intercalant un milliampèremètre dans le circuit. Placer les millivoltmètres entre l'électrode de référence et chacune des électrodes de mesure.

b) Relevé des couples de valeurs i et V_A d'une part, i et V_C d'autre part

Augmenter progressivement la tension aux bornes de l'électrolyseur.

Relever les valeurs du courant i et des différences de potentiel entre l'anode et l'électrode de référence d'une part (V_A), la cathode et l'électrode de référence d'autre part (V_C).

c) Tracé des courbes

Sur un même graphe, tracer $i = f(V_A)$ et $-i = f(V_C)$. Vérifier par ce tracé que la courbe correspond à un système rapide.

Compléments théoriques

Voir les compléments de la fiche 3 D.10.

À l'anode : oxydation de Fe^{2+}, $Fe^{3+}_{(aq)} + 1\ e^- = Fe^{2+}_{(aq)}$ $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}68$ V en milieu sulfurique (1)

Cette réaction se fait dès que le potentiel atteint une valeur (V_A) égale au potentiel de NERNST du couple $Fe^{3+}_{(aq)}$ / $Fe^{2+}_{(aq)}$. La manipulation permet de montrer qu'il n'y a aucune surtension.

À la cathode : réduction de Fe^{3+}, même réaction (1).

Le couple Fe(III) / Fe(II) est un couple rapide sur électrode de platine : c'est du reste la raison pour laquelle les titrages potentiométriques qui le mettent en jeu sont possibles.

Compléments pratiques

Le montage expérimental est exactement le même que celui de la fiche 3 D.9.

On utilise le sel de MOHR et l'alun ferrique ammoniacal pour les raisons déjà exposées dans les compléments de la fiche 3 D.4, p. 224. Il est conseillé de préparer les solutions en dissolvant les sels de fer dans 20 mL environ de solution à 0,5 mol·L^{-1} d'acide sulfurique pour éviter toute hydrolyse (voir diagramme potentiel–pH du fer, p. 38.

Mesures

Tab. 3 D.12 : valeurs de *i* et des potentiels.

E_A / V	0,422	0,469	0,509	0,568	0,600	0,613	0,621	0,630	0,634
I_A / mA	-40,0	-38,0	-34,4	-27,1	-19,7	-14,7	-10,2	-5,0	-2,3
E_C / V	0,635	0,640	0,648	0,660	0,676	0,690	0,722	0,756	
i_C / mA	0,0	2,0	6,0	11,5	17,6	22,2	29,6	34,6	

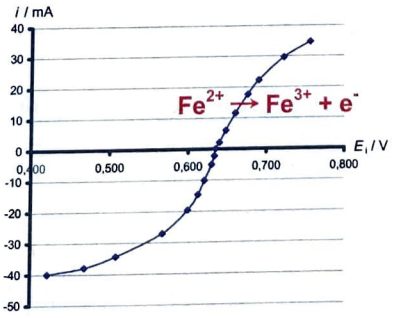
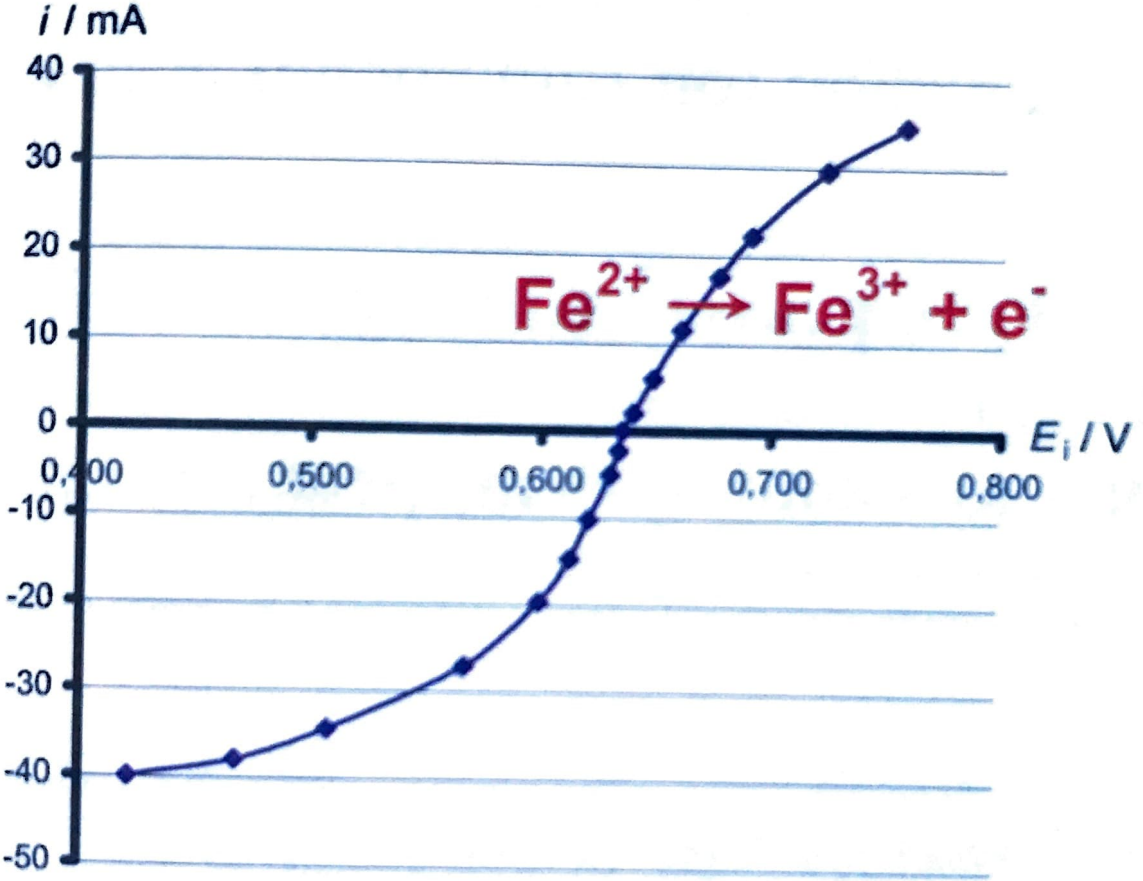


Fig. 3 D.12 : courbe de polarisation pour le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} sur électrode de platine.

La courbe met nettement en évidence que les réactions d'oxydoréduction relatives au couple fer(III) / fer(II) sont rapides. Le potentiel d'équilibre est assez proche du potentiel de référence du couple.


i / mA
40
30
20
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
0,400
0,500
0,600
0,700
0,800
E_i / V
Fe2+ → Fe3+ + e-

Compléments pratiques

Préparation de 50 mL de solutions à 1 mol·L^{-1} d'ions Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}

Voir fiche 3 D.3, p. 219.

Préparation de 50 mL de solution à 1 mol·L^{-1} d'ions Fe^{3+}

Peser (trébuchet) environ 24,1 g d'alun de fer(III) et d'ammonium ou alun ferrique ammoniacal, $(NH_4)Fe^{III}(SO_4)_2$, 12 H_2O. Introduire le solide dans un erlen de 100 mL, dissoudre avec 20 mL de solution à 1 mol·L^{-1} d'acide sulfurique puis amener à 50 mL avec de l'eau distillée. On utilise de préférence l'alun de fer(III) et d'ammonium car il est stable, contrairement à la plupart des autres sels de fer(III). La présence des ions ammonium apportés tant par l'alun que par le sel de MOHR ne gêne pas.