

ÉLECTROCHIMIE EN RÉGIME STATIONNAIRE

Référence : Gruber p103

1 Protocole

1.1 Produits

- Hexacyanoferrate (II) de potassium à 0,1 mol/L dans KNO_3 à 1,0 mol/L : $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$
- Solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium à 0.1mol/L dans KNO_3 1mol.L-1 : $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
- Solution de KNO_3 à 1,0 mol/L

Attention, ne pas mélanger d'acides avec les solutions d'hexacyanoferrate : dégagement d'HCN toxique

1.2 Matériel

- Électrode tournante à disque de platine
- Électrode de platine
- ECS
- Support pour électrode
- Pâte de diamant et papier abrasif
- Bulleur
- Cellule de polarographie
- Voltalab

1.3 Manipulation

Avant chaque mesure, polir l'électrode à disque de platine avec la pâte de diamant. Bien rincer l'électrode après. **Étude de l'influence de la concentration totale**

1. Dans des fioles jaugées de 50 mL, préparer les solutions suivantes :

Fiole	1	2	3	4	5
$V_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$ en mL	1	3	5	7	10
$V_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$ en mL	1	3	5	7	10

2. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de KNO_3 .
3. Verser la solution 1 dans la cellule puis placer l'électrode tournante, la contre-électrode et l'ECS. Faire buller du diazote pendant 5 minutes pour chasser le dioxygène
4. Régler la vitesse d'agitation de l'électrode tournante à 500 tour/min. Vérifier qu'il n'y a pas de bulle au niveau de l'électrode tournante.
5. Faire l'acquisition avec les paramètres :
 - potentiel de début : -100 mV
 - potentiel de fin : 800 mV
 - vitesse de balayage : 10 mV/s

6. Faire de même avec les 4 autres solutions. Garder la solution 5 pour la suite.

Influence de la vitesse de rotation

1. Verser la solution 5 dans la cellule. Faire buller pendant 5 min.
2. Avec les mêmes paramètres, faire l'acquisition avec les vitesses de rotation :

vitesses tour/min 150 200 250 300 400 600 800 1000 1200 1500 2000 3000

Influence de la concentration relative

1. Préparer les solutions suivantes :

Fliale	6	7	8	9	10	11	12
$V_{[Fe(CN)_6]^{4-}}$ en mL	0	1	3	5	7	9	10
$V_{[Fe(CN)_6]^{3-}}$ en mL	10	9	7	5	3	1	0

2. Tracer les courbes i/E de chaque solution dans les mêmes conditions que précédemment.

2 Exploitation

- Expression de la couche limite de diffusion au niveau de l'électrode tournante :

$$\delta = 1,61D^{1/3}\Omega^{-1/2}\nu^{1/6}$$

Avec D le coefficient de diffusion de l'espèce électro-active, Ω la vitesse de rotation de l'électrode et ν la viscosité du solvant : $\nu = 0,963.10^{-6}$

- Les courbes i/E présentent des paliers de diffusion, des intensités limites tels que :

$$I_{lim,a} = FA \frac{D_{red}}{\delta_{Red}} C_{[Fe(CN)_6]^{4-},\infty}$$

$$I_{lim,c} = FA \frac{D_{Ox}}{\delta_{Ox}} C_{[Fe(CN)_6]^{3-},\infty}$$

Ainsi, on peut retrouver les coefficients de diffusion de l'oxydant et du reducteur en traçant ces intensités limites en fonctions de la concentration totale. Attention les valeurs peuvent différer des valeurs tabulées car l'oxydation et la réduction de l'eau contribuent au palier de diffusions : difficile de déterminer précisément les intensités limites. De plus on ne considère ni la force ionique de la solution ni la vitesse du transfert de charge.

- Tracer $E(I=0)$ en fonction de la concentration relative permet de remonter au potentiel standard apparent. L'écart au potentiel standard est due aux coefficients d'activités.