

TP 11 : Réactions électrochimiques : cinétique et applications

1^{ère} partie : cinétique de réactions électrochimiques

Préliminaires : L'étude cinétique des réactions électrochimiques repose sur les courbes courant potentiel .
Rappeler quelle est la grandeur sur ces courbes qui est significative de la vitesse d'une réaction électrochimique .

Rappeler le montage expérimental permettant de tracer ces courbes .

L'acquisition des mesures nécessaires au tracé des courbes courant-potentiel sera réalisée à partir de la carte d'acquisition primo associée au logiciel « Atelier Scientifique de Jeulin » disponible sur les ordinateurs à votre disposition . Les consignes pratiques sont données en annexe 1 .

Partie expérimentale : Tracer les trois courbes courant potentiel correspondant aux conditions suivantes

1	50 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$ Une électrode de travail en platine Une tension imposée comprise entre -1,5 V et + 2 V
2	50 mL d'une solution de soude de concentration $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$ Une électrode de travail en platine Une tension imposée comprise entre -1,5 V et + 2 V
3	25 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration $C = 0,5 \text{ molL}^{-1}$ + 25 mL d'eau Une électrode de travail en platine Une tension imposée comprise entre -1,5 V et + 2 V

Exploitation

Comparer les trois courbes ; interpréter leur allure et déterminer les réactions électrochimiques associées à chaque partie pour chacune des courbes.

Conclure sur la possibilité ou non d'observer un palier de diffusion pour l'ion H^+ et la détermination de la surtension associée au système H^+ / H_2 sur électrode de platine .

2^{ème} partie : dosage d'une solution de sulfate ferreux

On désigne par S une solution acidifiée de sulfate ferreux obtenue par dissolution du sulfate ferreux hydraté, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 7782-63-0, $M = 278.01 \text{ g mol}^{-1}$, pureté : 99%). On envisage un dosage redox de cette solution par une solution acidifiée d'ions cerriques de concentration $C = (1,50 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ obtenue par dissolution du sulfate cerrique hydraté, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (CAS 10294-42-5, $M = 404.3 \text{ g mol}^{-1}$, pureté : 98%).

L'acidification des solutions est réalisée au moyen d'acide sulfurique.

L'objectif est de comparer les deux méthodes de dosage mentionnées ci-dessous et de déterminer les potentiels standard E_{Fe}° et E_{Ce}° des couples redox impliqués dans le dosage : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

Préliminaires

Donner l'équation bilan de la réaction support du dosage.

Quelle relation doivent vérifier les potentiels standard E_{Fe}° et E_{Ce}° pour que le dosage soit effectivement possible ?

I-Premier dosage

La méthode de suivi retenue ici est la potentiométrie.

- Préciser le matériel nécessaire et la grandeur Y effectivement mesurée. Prévoir l'allure de la courbe « grandeur mesurée Y en fonction de V, volume de solution titrante »
- Réaliser le dosage sur un échantillon de volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$.
- Déterminer la valeur de la concentration de la solution de sulfate ferreux et en déduire la masse de sel utilisée pour en préparer 500 mL.
- Proposer une expression de Y en fonction de V. En déduire à partir de quels points particuliers du dosage les potentiels standard E_{Fe}° et E_{Ce}° peuvent être déterminés et le faire.

▪ On a par ailleurs mesuré le potentiel de solutions réalisées en mélangeant un volume V_2 de solution acidifiée de sulfate ferreux (concentration C_0) et un volume V_3 de solution acidifiée de sulfate ferrique (concentration C_0). En déduire une nouvelle estimation de E_{Fe}° . Cette valeur est-elle compatible avec celle déduite du dosage ?	V_2 (mL)	5	5	10	10	10	10	20
	V_3 (mL)	20	25	5	10	20	25	5
	E_{solution} (mV)	722	728	662	682	703	709	647

Dans la littérature, on trouve $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. Conclure.

II- Deuxième dosage

Partie expérimentale : Dans un bécher introduire 10 mL de la solution S_2 à doser, y plonger une électrode de platine et une électrode de graphite. Mesurer la différence de potentiel entre ces deux électrodes au fur et à mesure de l'introduction à la burette de la solution de sulfate cerrique.

Interprétation : En utilisant les observations expérimentales, indiquer à quoi correspond l'équivalence sur la courbe obtenue ; proposer une interprétation.

Est-il possible de déterminer dans ce cas les potentiels standard E_{Fe}° et E_{Ce}° ?

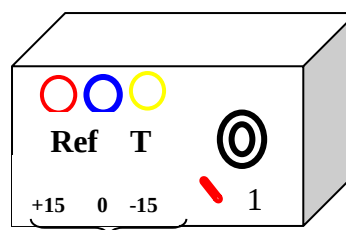
Annexe 1 : Tracé d'une courbe courant potentiel

1. Réaliser le montage à 3 électrodes en respectant les branchements indiqués sur la face arrière du potentiostat

► **S'assurer que l'alimentation stabilisée + 15 V / - 15 V est hors tension**
S'assurer que le potentiostat est hors tension (cf diode 1 sur schéma ci contre)

Remplir le bécher avec la solution électrolytique étudiée

Potentiostat – Face arrière

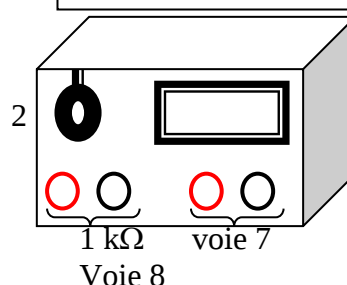


2. Relier le potentiostat (face avant) au boîtier de la carte d'acquisition en utilisant une voie pour l'intensité et une voie pour la tension
 Exemple : Voie 8 : intensité Voie 7 : tension

S'assurer que le bouton (2) est en butée de telle sorte que l'on ne puisse plus le tourner vers la gauche

S'assurer que le boîtier est relié à l'ordinateur et qu'il est sous tension .

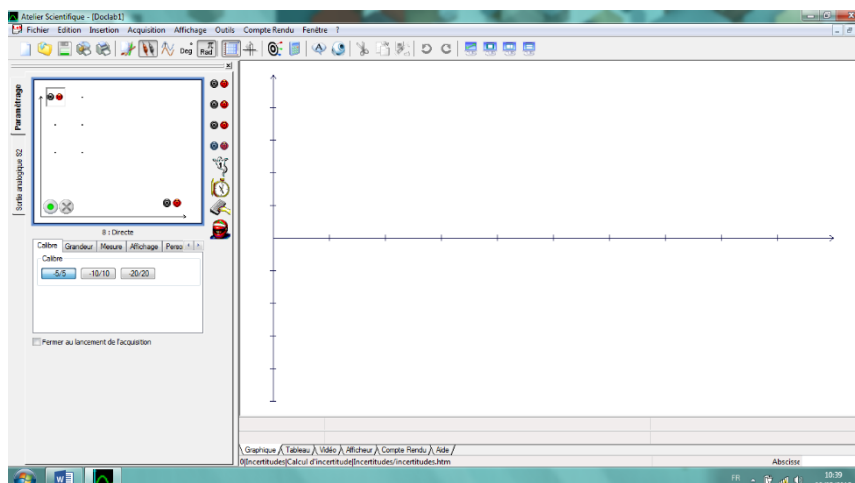
Potentiostat – Face avant



3. Lancer le logiciel Atelier scientifique , **icone rouge AS** et choisir

Dans la barre de menus supérieure cliquez sur l'icone représentant un ordinateur et valider par OK ...

L'écran ci contre devrait apparaître



4. Procéder aux réglages

■ Faire glisser l'icone associée à chacune des voies sur l'axe des coordonnées adéquat (voie 8 pour ordonnée et voie 7 pour abscisse)

■ Réglage du **calibre**

Cliquez sur l'icone de la voie mise en abscisse puis sur l'onglet calibre : sélectionner -10/ + 10 . Même chose pour la voie mise en ordonnée .

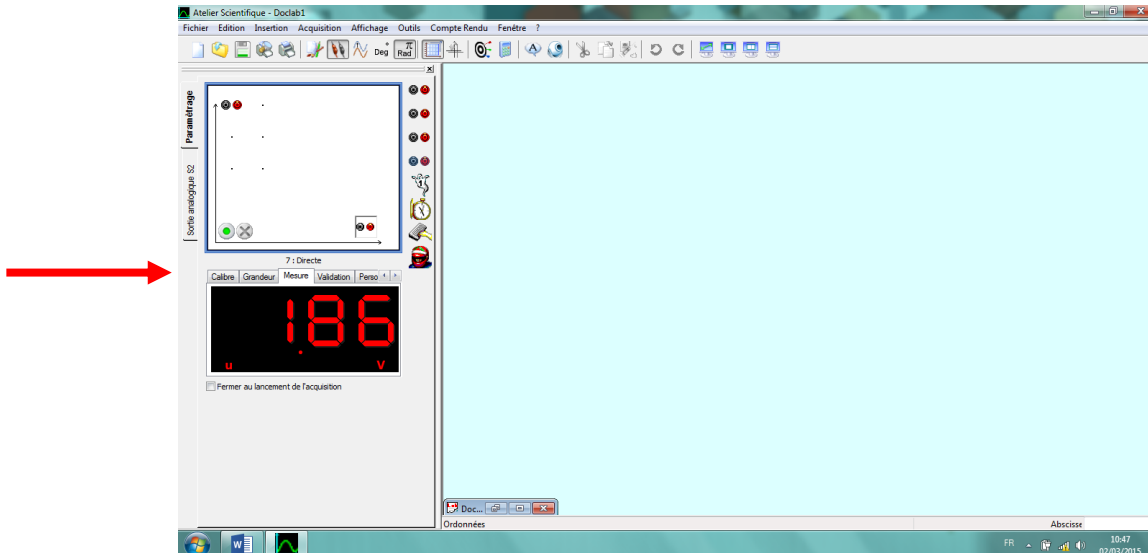
■ Réglage du **mode d'acquisition**

Cliquez sur l'icone de la voie mise en abscisse puis sur l'onglet « **validation** » : sélectionner « manuelle »

■ Attribuer les **noms** a chacune des grandeurs :

Cliquez sur l'icone de la voie mise en ordonnée puis sur l'onglet « **grandeur** », compléter nom : I ,
unité : mA

Cliquez sur l'icone de la voie mise en abscisse puis sur l'onglet « **grandeur** », compléter nom : U ,
unité : V

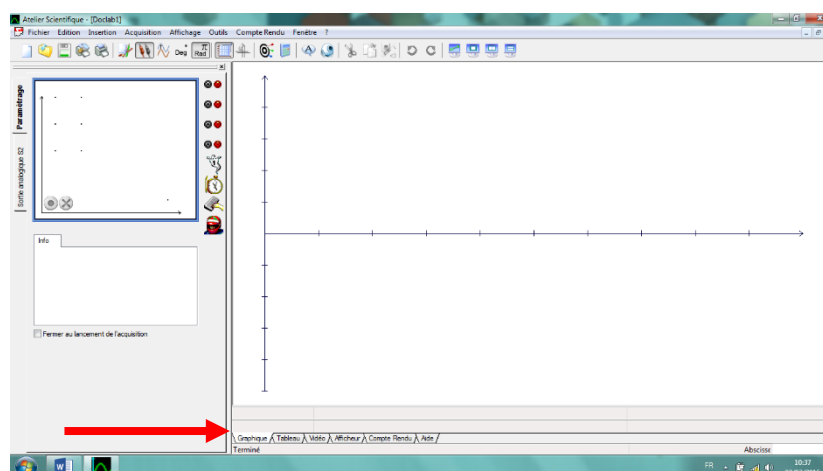


5. Mesures : S'assurer que la voie sélectionnée est celle de la tension (abscisse) et cliquer sur **mesure**

Mettre l'alimentation et le potentiostat sous tension et lancer l'acquisition en cliquant sur le bouton vert
Après avoir donné un nom à l'expérience, lancer les mesures .

Choisir l'onglet tableau : les valeurs de U et i s'afficheront .

A l'aide du bouton (2) du potentiostat, fixer la valeur de la tension imposée souhaitée .
Pour valider un point cliquer sur OK suivant .



6. En fin d'acquisition, ne pas oublier de l'arreter : bouton « croix » à coté du bouton vert de lancement
et d'enregistrer le fichier ; utiliser le format .txt pour pouvoir lire les fichiers avec REGRESSI