

## TRAVAUX PRATIQUE 2

Analyse des paramètres influençant une réaction électrochimique par voltampérométrie

*Etude du comportement du couple Ferri/Ferrocyanure*

## Sommaire :

---

### **1 Introduction**

---

- 1 Objectifs, principes et intérêts du TP
- 1 Le système électrochimique
- 2 Notions abordées
- 2 Consignes de sécurité et précautions

### **2 Questions préliminaires**

---

### **4 Instruments et matériel nécessaires**

---

### **5 Étapes expérimentales**

---

- 5 Préparation du matériel
- 6 Préparation des solutions
- 7 Déroulement des expériences et protocoles à suivre

### **8 Analyse des résultats**

---

- 8 Questions
- 10 Courbes expérimentales obtenues

### **13 Annexes**

---

- 14 Annexe 1 : Photos du matériel utilisé
- 15 Annexe 2 : Mise en fonctionnement de l'OGS060
- 16 Annexe 3 : Organigrammes et paramètres utilisés
- 21 Annexe 4 : Fin de manipulation et rangement
- 22 Annexe 5 : Corrigé des questions

## Introduction

### • Objectifs, principes et intérêts du TP :

Le but de ce TP est d'identifier les différentes variables susceptibles d'influencer une analyse par voltampérométrie. Pour cela, nous tracerons les courbes intensité-potential ( $i=f(E)$ ) correspondant aux trois solutions, afin d'en analyser les comportements électrochimiques respectifs.

Voici les trois solutions à différentes concentrations dont nous faisons référence :

- une solution de ferricyanure de potassium [ $K_3(Fe(CN)_6)$ ] ;
- une solution de ferrocyanure de potassium [ $K_4(Fe(CN)_6)$ ] ;
- une solution de ces deux composés en proportions équimolaires.

### • Le système électrochimique :

Pour tracer les courbes intensité-potential, un système comportant deux électrodes plongées dans un électrolyte conducteur suffit à mesurer une différence de potentiel. Cependant, si un courant doit circuler, l'ajout d'une troisième électrode est nécessaire.

Dans ce TP, nous utiliserons donc un système à trois électrodes.

Pour rappel :

- L'électrode de référence fournit un potentiel fixe permettant de mesurer précisément celui de l'électrode de travail.
- L'électrode de travail est le siège des réactions redox ; on y applique le potentiel, on mesure le courant, et, si elle est tournante, elle favorise la convection.
- L'électrode auxiliaire : elle ferme le circuit électrique. Elle permet au courant de circuler sans influencer la mesure du potentiel.

## Introduction

---

• **Au cours de ce TP, les notions suivantes seront étudiées :**

- Système oxydant-réducteur
- Courbe Intensité-potentiel
- Domaine d'inertie électrochimique du solvant
- Surtensions – Étude d'un système rapide
- L'influence de l'agitation : Mise en évidence du palier de diffusion et des mécanismes de transports de matière
- Notion de réversibilité
- Expérience 1 : Influence de la concentration, notions de surtensions
- Expérience 2 : Le palier de diffusion, transport de matière
- Expérience 3 : Notions sur la voltammétrie cyclique, notions sur la réversibilité d'un système

## Consignes de sécurité et précautions

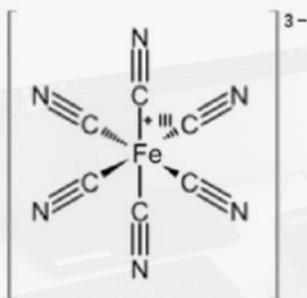
---

- Il est impératif de porter une blouse, des gants et des lunettes de sécurité, car les produits utilisés peuvent provoquer des irritations oculaires.
- De plus, il ne faut rien jeter dans l'évier, car le ferricyanure de potassium et le ferrocyanure de potassium sont nocifs pour les organismes aquatiques et également néfastes pour la santé sur le long terme.

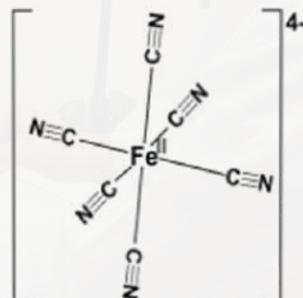
## Questions préliminaires :

Pour bien préparer ce TP, il est important de rappeler quelques notions essentielles. Répondez aux questions suivantes en vous appuyant sur vos connaissances théoriques :

1. Rappelez les paramètres influençant une réaction électrochimique.
2. Nous analysons le système du Ferrocyanure/Ferricyanure : Écrivez la réaction d'oxydo-réduction.



Ferricyanure



Ferrocyanure

## Instrument et matériels nécessaires :

Voici la liste des éléments utilisés dans le cadre de ce TP :

- **Mini-potentiostat portable OrigaStat : OGS060**
  - Avec son câble USB 2.0 ;
  - Avec l'adaptateur secteur AC/DC 12V.
- **Logiciel de pilotage OrigaMaster 5**
- **Electrodes et embout :**
  - Électrode de référence au calomel Hg/HgCl 120 mm ;
  - Electrode de travail : électrode tournante (EDT/RDE) OrigaTrod Lt;
  - Avec un embout de  $\varnothing 2$  mm de platine ;
  - Electrode auxiliaire à fil de platine  $\varnothing 1$  mm.
- **Cellule :**
  - Cellule en verre avec stand
- **Autres :**
  - Kit de polissage ;
  - Eau distillée/déminéralisée ;
  - Balance de précision fine ;
  - Fioles jaugées de 50mL ;
  - Ferricyanure de potassium [ $K_3(Fe(CN)_6)$ ] ;
  - Ferrocyanure de potassium [ $K_4(Fe(CN)_6)$ ] ;
  - Chlorure de potassium KCl.

À noter que d'autres potentiostats de la gamme OrigaStat, ainsi que ceux de la gamme OrigaFlex, peuvent également être utilisés pour ce TP.

Les photos et codes articles de chaque matériel et instrument mentionnés ci-dessus sont disponibles en annexe 1 (page 14).

## Les différentes étapes à suivre :

Afin de garantir la bonne réalisation de ce TP, chaque étape a été soigneusement définie et doit être suivie dans l'ordre indiqué ci-dessous.

### • Préparation du matériel pour l'expérience :

#### Électrode auxiliaire et électrode de travail :

- Rincer les électrodes à l'eau distillée avant utilisation et les sécher soigneusement.
- Polir l'embout de platine délicatement si nécessaire à l'aide du kit de polissage (papier à l'oxyde d'aluminium). Précaution : retirer l'embout de l'électrode tournante avant toute opération de polissage.

#### Électrode de référence :

- Rincer l'électrode à l'eau distillée.
- Vérifier le niveau de liquide de remplissage.
- Ajuster le KCL saturé si besoin.

#### Cellule électrochimique :

- Rincer la cellule.
- Installer les trois électrodes en respectant les conditions suivantes : elles ne doivent pas se toucher et doivent être à la même hauteur.

#### Préparation de l'OGS060 :

- Brancher le câble d'alimentation ainsi que le câble USB reliant l'appareil à l'ordinateur (voir annexe 2, page 15).
- Allumer l'instrument à l'aide du bouton situé à l'avant (voir annexe 2, page 15).

#### Préparation du logiciel :

- Ouvrir et lancer le logiciel OrigaMaster 5.
- Selon le déroulement prévu, ouvrir les organigrammes préétablis ou les créer (voir annexe 3, pages 16-17-18-19-20).

## Les différentes étapes à suivre :

### • Préparation des solutions :

Selon le tableau ci-dessous, préparez six solutions de 50 mL. Ajoutez du 10 gr/L KCl, puis homogénéisez les solutions avant de réaliser les expériences.

	Concentrations	
[K <sub>3</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> )]	0,1M	0,05 M
[K <sub>4</sub> (Fe(CN) <sub>6</sub> )]	0,1 M	0,05 M
Ferri/Ferro cyanure de potassium	0,1 M de chaque	0,5 M de chaque

### • Déroulement de l'expérience 1 : Influence de la concentration en ion dans l'électrolyte

#### Protocole à suivre :

- Verser la solution de Ferricyanure de potassium(Fe<sup>3+</sup>) 0,1 mol·L<sup>-1</sup> dans la cellule en verre.
- S'assurer que les extrémités des électrodes sont bien immergées dans la solution. Précaution : seul l'embout de l'électrode tournante doit être immergé dans la solution.
- Lancer l'organigramme correspondant via le logiciel OrigaMaster 5 (voir annexe 3, pages 16-17) et procéder au traçage de la courbe de voltammétrie linéaire de cette solution sous agitation.
- Une fois la mesure terminée, rincer les électrodes et la cellule à l'eau distillée.
- Répéter les étapes précédentes pour chacune des solutions.
- Une fois les courbes enregistrées, les superposer en fonction de la concentration afin de procéder à l'analyse comparative des résultats.
- Exporter puis imprimer les graphiques obtenus.

## Les différentes étapes à suivre :

### • Déroulement de l'expérience 2 :

#### Influence de la rotation

##### Protocole à suivre :

- Verser la solution de Ferricyanure de potassium( $\text{Fe}^{3+}$ ) à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la cellule en verre.
- S'assurer que les extrémités des électrodes sont bien immergées dans la solution.
- Lancer l'organigramme correspondant via le logiciel OrigaMaster 5 (voir annexe 3, pages 18-19) et procéder au traçage des courbes de voltammétrie de la solution de Ferricyanure de potassium( $\text{Fe}^{3+}$ ) à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode de 0 à 1000 rpm, par paliers de 100 rpm, à l'aide de l'OrigaTrod Lt.
- Une fois la mesure terminée, rincer les électrodes et la cellule à l'eau distillée.
- Une fois les courbes enregistrées, les superposer afin de procéder à l'analyse comparative des résultats.
- Exporter puis imprimer le graphique obtenu.

### • Déroulement de l'expérience 3 :

#### Aperçu de la voltammétrie cyclique sur la solution équimolaire

##### Protocole à suivre :

- Verser la solution de Ferricyanure de potassium( $\text{Fe}^{3+}$ ) à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans la cellule en verre.
- S'assurer que les extrémités des électrodes sont bien immergées dans la solution.
- Lancer l'organigramme correspondant via le logiciel OrigaMaster 5 (voir annexe 3, page 20) et tracer les courbes de voltammétrie cyclique de la solution Ferri/Ferrocyanure de potassium( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en effectuant 3 cycles : un avec une rotation de 1000 rpm et un autre à 0 rpm.
- Une fois la mesure terminée, rincer les électrodes et la cellule à l'eau distillée.
- Une fois les courbes enregistrées, les exporter puis imprimer les graphiques obtenus.

## Analyse des résultats : questions

Pour approfondir l'interprétation des résultats, répondez aux questions en vous appuyant sur les courbes expérimentales et vos connaissances.

### • Préparation des solutions :

1. Quel est le rôle du KCl ?
2. Une concentration précise est-elle nécessaire ?

### • Expérience 1 :

1. Quelle solution permet d'observer que la branche cathodique ?
2. Quelle solution permet d'observer que la branche anodique ?
3. Écrire les réactions rédox sur les courbes  $i=f(E)$  et analyser les courbes obtenues (potentiels de demi vague et potentiels à  $i=0$ ). Est-ce que les valeurs sont en accord avec les données ?
4. Grâce aux courbes de la solution équimolaire, répondez à la question : Le système Ferri/Ferro cyanure est-il un couple lent ou un couple rapide ? Justifiez votre réponse.
5. Avec la courbe équimolaire, concluez sur l'influence de la concentration en espèce électro active sur la réaction électrochimique.

### • Expérience 2 :

Le passage d'un courant correspond à des mouvements macroscopiques de charge, et ainsi à des déplacements macroscopiques de matière. Rappelez les trois différents processus de déplacement de la matière.

1. Lequel de ces modes est sollicité dans cette expérience ?
2. Avec l'ensemble des courbes, concluez sur l'influence de la vitesse de rotation sur la réaction électrochimique.

## Analyse des résultats : questions

### • Expérience 3 :

1. Quelle est l'importance de la rotation dans la voltammétrie cyclique ?
2. Qu'apporte une voltammétrie cyclique par rapport à la voltammétrie linéaire ?
3. Que pouvez-vous observer sur le système Hexacyanoferrate II/Hexacyanoferrate III ?

### • Questions bonus :

1. Calculer le coefficient de diffusion du système avec du  $(Fe(CN)_6)^{3-}$  et  $(Fe(CN)_6)^{4-}$  avec la loi de Randles-Sevcik.

### • Conclusion :

A l'aide de vos résultats :

1. Comment peut-on identifier les variables exerçant une influence sur une analyse de Voltampérométrie ?
2. Comment peut-on les utiliser afin d'améliorer notre analyse ?

## Courbes expérimentales obtenues

- **Expérience 1 :**

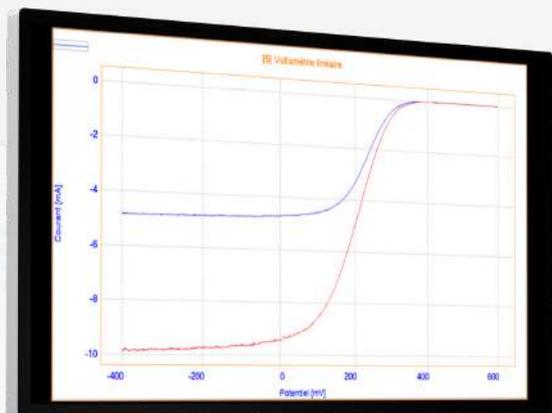


Figure 1 : Courbe  $i=f(E)$  de la solution  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$  à différentes concentrations

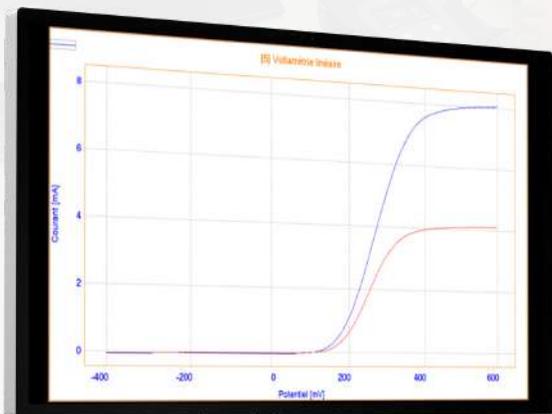


Figure 2 : Courbe  $i=f(E)$  de la solution  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$  à différentes concentrations

## Courbes expérimentales obtenues

### • Expérience 1 :

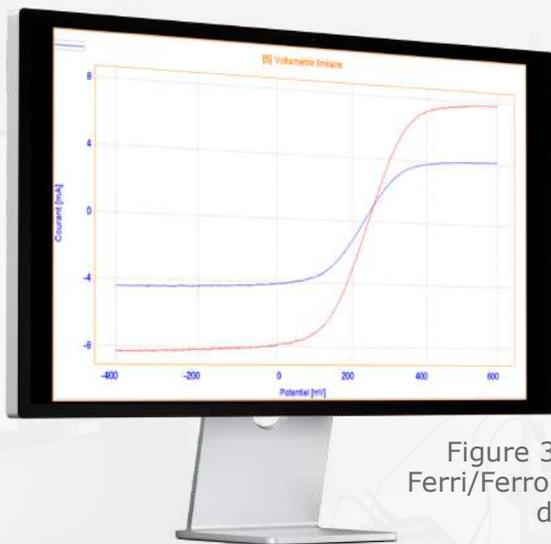


Figure 3 : Courbes  $i=f(E)$  de la solution Ferri/Ferro cyanure de potassium ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) à différentes concentrations

### • Expérience 2 :

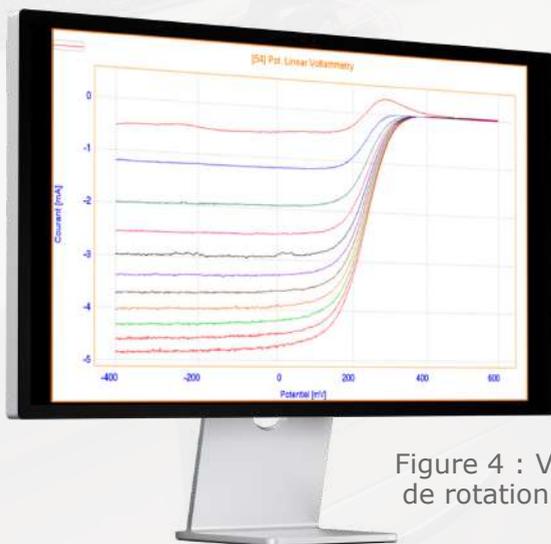


Figure 4 : Voltammétrie à différentes vitesses de rotation sur la solution  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$  à 0.05M

## Courbes expérimentales obtenues

### • Expérience 3 :

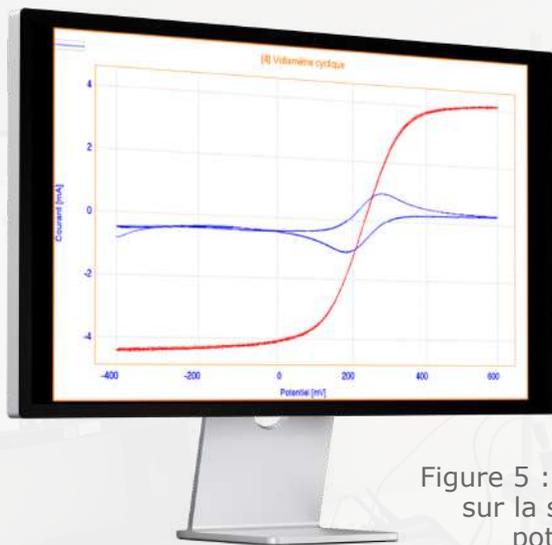


Figure 5 : Courbe de voltammétrie cyclique sur la solution Ferri/Ferro cyanure de potassium( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) à 0.05M

Option : Afficher un seul cycle sur la courbe de voltammétrie cyclique :

- Positionnez-vous sur la courbe tracée, puis effectuez un clic droit ;
- Sélectionnez « Trajet », puis « Cycle » ;
- Indiquez le numéro du cycle à afficher (ex: de 2 à 2 pour afficher que le cycle n°2).

# ANNEXES

## Annexe 1 - Photos du matériel utilisé



Code : AR02408

OGS060



Câble et adaptateur



OrigaMaster 5



S7

Code : OGR003

REF : Electrode Calomel



S7

Tête vissable S7

Code : OGV005

AUX : Electrode Platine



Code : AR02633CIAL

BNC

Embout ø2 mm  
Code : AR02018

WRK : OrigaTrod Lt & embout



Code : AR02052CIAL

Cellule en verre avec stand



Code : AR01647CIAL

Kit de polissage

## Annexe 2 - Mise en fonctionnement de l'OGS060

Cette annexe présente le câblage complet du mini-potentiostat OGS060 utilisé dans le TP, incluant :

- le bouton d'allumage "power"
- le branchement de l'alimentation (adaptateur AC/DC 12 V),
- la liaison USB 2.0 pour la communication avec l'ordinateur via le logiciel OrigaMaster 5.
- le raccordement des électrodes (référence, auxiliaire, travail : EDT/RDE)



Image 1 : Vue de profil de l'OGS060

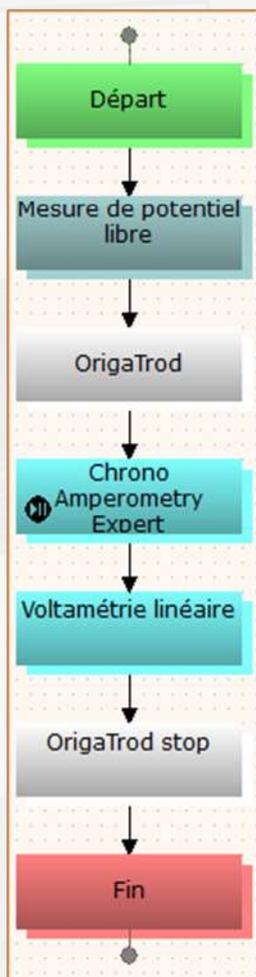


Image 2 : Vue derrière de l'OGS060

## Annexe 3 - Organigrammes et paramètres

Cette annexe présente les organigrammes utilisés dans le logiciel OrigaMaster 5, intégrant les méthodes employées et paramètres lors des expériences :

### • Expérience 1 :



Mesure de potentiel libre	
<input checked="" type="checkbox"/> Durée	4, min.
Cadence de mesure (sec.)	0.2
Gamme de potentiel	15 V
Seuil de dérive (mV/min.)	0
Polarise à la fin	No
Sauvegarder les points	Yes
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

OrigaTrot	
Vitesse (tr/min)	1000

Chrono Amperometry Expert	
Mode	Normal
Niveaux de potentiel	1/-400/REF/5/sec.
Cycle	1
<input checked="" type="checkbox"/> Seuil de dérive (mA/min.)	0, Next Level
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Ouvre le circuit à la fin	No
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

Voltamétrie linéaire	
<input checked="" type="checkbox"/> Potentiel 1 (mV)	-400, REF
<input checked="" type="checkbox"/> Potentiel 2 (mV)	600, REF
<input checked="" type="checkbox"/> Vitesse de balayage (mV/sec.)	10, 0.045, 0.45
Taux d'échantillonnage	1
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Ouvre le circuit à la fin	Yes
Sauvegarder les points	Yes
Filtre numérique	0
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

OrigaTrot	
Vitesse (tr/min)	0

## Annexe 3 - Organigrammes et paramètres

### • Expérience 1 :

La « Mesure de potentiel libre » en début d'organigramme permet de vérifier la bonne installation de la cellule électrochimique avant une manipulation.

Le « Chrono Ampérométrie expert » permet de polariser en avance son électrode de travail avant l'analyse pour éviter un pic capacitif.

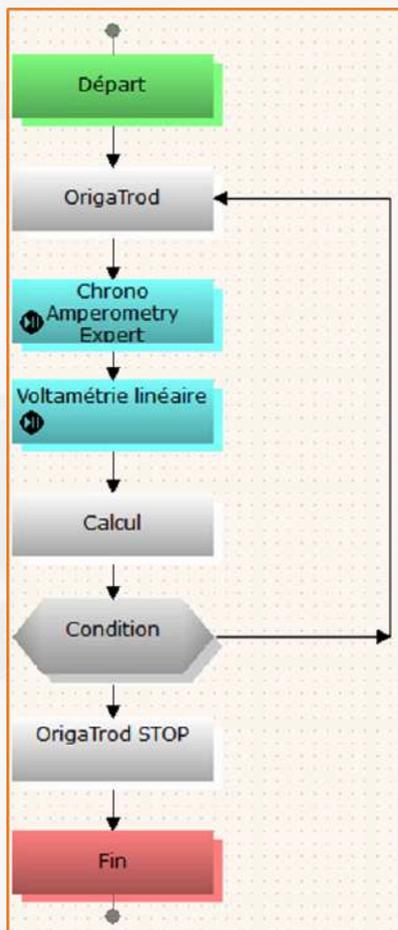


Aide : Outil « Superposer » pour comparer les courbes :

- Cliquez sur l'une des courbes tracées pour la sélectionner ;
- Faites un clic droit, puis choisissez « Superposer » ;
- Sélectionnez les courbes que vous souhaitez superposer ;
- Cliquez sur « Valider » pour afficher la superposition.

## Annexe 3 - Organigrammes et paramètres

### • Expérience 2 :



<b>Origa Trod</b>	
Vitesse (tr/min)	A

<b>Chrono Amperometry Expert</b>	
Mode	Normal
Niveaux de potentiel	1/-400/REF/5/sec./
Cycle	1
<input checked="" type="checkbox"/> Seuil de dérive (mA/min.)	0. Next Level
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Ouvre le circuit à la fin	No
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

<b>Voltamétrie linéaire</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> Potentiel 1 (mV)	-400. REF
<input checked="" type="checkbox"/> Potentiel 2 (mV)	600. REF
<input checked="" type="checkbox"/> Vitesse de balayage (mV/sec.)	10, 0.045, 0.45
Taux d'échantillonnage	1
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Ouvre le circuit à la fin	Yes
Sauvegarder les points	Yes
Filtre numérique	0
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

<b>Calcul</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> Equation	A, A+100

<b>Condition</b>	
Condition	A>1000

<b>Origa Trod</b>	
Vitesse (tr/min)	0

Aide : lier le bloc « Condition » au bloc « OrigaTrod » :

- Créez une ligne verticale à côté des blocs en utilisant l'outil « Liaison » ;
- Sélectionnez la ligne, puis cliquez sur « OrigaTrod », puis sur « Créer » ;
- Sélectionnez à nouveau la ligne, puis cliquez sur « Condition », puis sur « Créer ».

## Annexe 3 - Organigrammes et paramètres

### • Expérience 2 :

Informations complémentaires :

Dans cette expérience, une variable est utilisée pour incrémenter la vitesse de rotation de l'électrode tournante.

Cette variable A (= vitesse de rotation de l'électrode tournante) est définie dans le bloc « Départ » de l'organigramme.

Dans l'expérience, le bloc start n'a pas dû être modifié car la variable A était initialement égale à 0 (agitation de 0 à 1000 tour/minute).

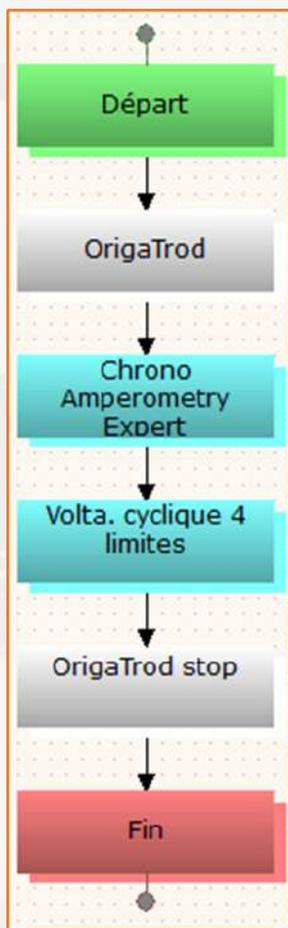
Par exemple, si une rotation initiale de 200 tours/minute est souhaitée (rotation de 200 à 1000 tours/minute), il est nécessaire d'inscrire 200 comme valeur initiale de A (dans le bloc start).

Initialisation - Configuration de la cellule	
Electrodes connectées avec	OGS/OGF/LDS
Cellules connectées sur	3 electrodes
Sonde de température	No
Paramètres Instruments	
Delai avant disjonction (msec.)	20
Délai de changement de gamme (msec.)	200
Limite de bande passante	No
Critères d'arrêt de sécurité	
<input type="checkbox"/> Utiliser les limites de potentiel	
<input type="checkbox"/> Utiliser les limites de courant	
<input type="checkbox"/> Use external control	
Initialisation des variables	
A	200
B	0
C	0
D	0
LoopX	0
LoopY	0
Cycle	0



## Annexe 3 - Organigrammes et paramètres

### • Expérience 3 :



OrigaTrod	
Vitesse (tr/min)	1000

Chrono Amperometry Expert	
Mode	Normal
Niveaux de potentiel	1/-400/REF/5/sec.
Cycle	1
Seuil de dérive (mA/min.)	0, Next Level
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Ouvre le circuit à la fin	No
Entrée auxiliaire	No
Rejection 50 Hz	Yes

Volta. cyclique 4 limites	
Initial (mV)	-400, FREE
Sommet 1 (mV)	-400, REF
Sommet 2 (mV)	600, REF
Final (mV)	-400, FREE
Vitesse de balayage (mV/sec.)	10, 0.04, 0.4
Taux d'échantillonnage	1
Cycle	3
Courant maximum (mA)	50
Courant minimum (mA)	-50
Compensation de chute Ohmique	No
Gamme maximum	Auto
Gamme minimum	Auto
Filtre numérique	0
Entrée auxiliaire	No
Ouvre le circuit à la fin	Yes
Rejection 50 Hz	Yes

OrigaTrod	
Vitesse (tr/min)	0

## Annexe 4 - Rangement du matériel

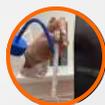
À l'issue de l'expérience, un rangement soigneux du matériel est essentiel pour garantir sa longévité et maintenir des conditions optimales pour les prochaines utilisations.

### • Mini-potentiostat portable OrigaStat : OGS060

- Débrancher tous les câbles reliant l'appareil, puis le ranger dans un placard.

### • Électrode de référence :

- Pour un stockage de courte durée (< 1 jour) : Débrancher l'électrode, la nettoyer avec de l'eau distillée, puis la plonger jusqu'au lendemain dans une solution identique à la solution de remplissage (ex. : KCl saturé).
- Pour un stockage de longue durée (> 1 jour) :



ETAPE 1	ETAPE 2	ETAPE 3	ETAPE 4	ETAPE 5	ETAPE 6	ETAPE 7
Procéder au nettoyage extérieur de l'électrode avec de l'eau distillée.	Vider l'électrode et rincer l'intérieur avec de l'eau distillée afin d'enlever les cristaux.	Prélever de la solution de remplissage adéquate.	Remplir l'électrode avec la solution de remplissage.	Refermer le bouchon de l'électrode et le recouvrir avec du parafilm.	Mettre de la solution dans le capuchon.	Insérer le capuchon de l'électrode et le recouvrir avec du parafilm.

### • Electrode auxiliaire à fil de platine :

- Nettoyer délicatement la surface de la contre-électrode avec de l'eau distillée.
- Refermer le capuchon autour de la tige de platine et conserver l'électrode dans sa boîte jusqu'à la prochaine utilisation.

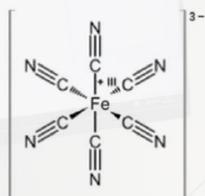
### • Electrode de travail : EDT/RDE OrigaTrod Lt :

- Conserver l'électrode tournante dans son porte-électrode en refermant le couvercle orange lorsqu'aucune manipulation n'est en cours. Si l'appareil est utilisé sans l'électrode tournante, la stocker à plat dans un endroit sec.
- Précaution : ne jamais laisser l'électrode tournante au-dessus d'un bécher contenant une solution acide entre deux utilisations, au risque de corroder les roulements et d'endommager prématurément le dispositif.

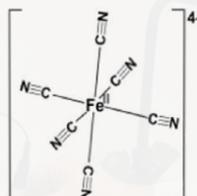
## Annexe 5 - Corrigé des questions préliminaires

Pour bien préparer ce TP, il est important de rappeler quelques notions essentielles. Répondez aux questions suivantes en vous appuyant sur vos connaissances théoriques :

1. Rappelez les paramètres influençant une réaction électrochimique.
2. Nous analysons le système du Ferrocyanure/Ferricyanure : Écrivez la réaction d'oxydo-réduction.



Ferricyanure



Ferrocyanure

### Réponse :

1. Type d'électrode : matériau, surface active, rugosité influencent la vitesse de transfert électronique. L'électrode de référence : permet de contrôler précisément le potentiel appliqué. Agitation ou convection : améliore le transport des espèces vers l'électrode. Le mode de transport des espèces : Diffusion (déplacement selon le gradient de concentration), migration (déplacement sous l'effet du champ électrique) et convection (déplacement dû à l'agitation ou à des gradients thermiques).



## Annexe 6 - Corrigé des questions

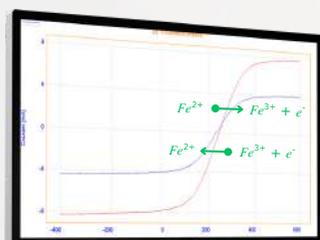
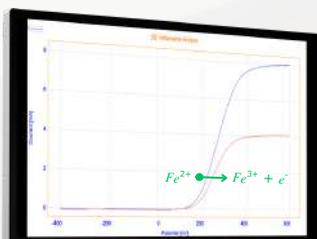
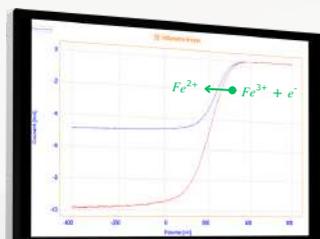
Pour approfondir l'interprétation des résultats, répondez aux questions en vous appuyant sur les courbes expérimentales et vos connaissances.

### • Préparation des solutions :

1. Quel est le rôle du KCl ? **Réponse :** Le KCl est utilisé principalement comme électrolyte support.
2. Une concentration précise est-elle nécessaire ? **Réponse :** Oui, la concentration du KCl est cruciale pour garantir des mesures fiables.

### • Expérience 1 :

1. Quelle solution permet d'observer que la branche cathodique ? **Réponse :** A la branche cathodique, on peut voir la réaction de réduction de  $Fe^{3+}$ .
2. Quelle solution permet d'observer que la branche anodique ? **Réponse :** A la branche anodique, on peut voir la réaction d'oxydation de  $Fe^{2+}$ .
3. Écrire les réactions rédox sur les courbes  $i=f(E)$  et analyser les courbes obtenues (potentiels de demi vague et potentiels à  $i=0$ ). Est-ce que les valeurs sont en accord avec les données ? **Réponse :**



## Annexe 6 - Corrigé des questions

### • Expérience 1 :

4. Grâce aux courbes de la solution équimolaire, répondez à la question : Le système Ferri/Ferro cyanure est-il un couple lent ou un couple rapide ? Justifiez votre réponse. **Réponse : C'est un couple rapide car les courbes  $i=f(E)$  sont symétriques et présentent des paliers de diffusion nets, le courant augmente rapidement dès que le potentiel s'éloigne de  $E_{1/2}$ , ce qui indique un transfert d'électron rapide et il n'y a pas de surtension significative, ce qui est typique des systèmes cinétiquement favorables.**

5. Avec la courbe équimolaire, concluez sur l'influence de la concentration en espèce électro active sur la réaction électrochimique. **Réponse : La concentration en espèce électro active influence directement la vitesse de la réaction électrochimique et le courant mesuré. Plus la concentration est élevée, plus le courant est important.**

### • Expérience 2 :

Le passage d'un courant correspond à des mouvements macroscopiques de charge, et ainsi à des déplacements macroscopiques de matière. Rappelez les trois différents processus de déplacement de la matière.

1. Lequel de ces modes est sollicité dans cette expérience ? **Réponse: Diffusion, Migration et Convection. On agit sur la convection.**
2. Avec l'ensemble des courbes, concluez sur l'influence de la vitesse de rotation sur la réaction électrochimique. **Réponse : La vitesse de rotation influence fortement la réaction électrochimique en améliorant le transport des espèces vers l'électrode. Elle permet de réduire les limitations diffusives et d'obtenir des mesures plus précises du comportement redox du système.**

## Annexe 6 - Corrigé des questions

### • Expérience 3 :

1. Quelle est l'importance de la rotation dans la voltammétrie cyclique ?  
Réponse : En voltammétrie cyclique, la rotation permet d'étudier les systèmes dans un régime contrôlé par le transfert d'électrons, plutôt que par la diffusion seule.
2. Qu'apporte une voltammétrie cyclique par rapport à la voltammétrie linéaire ? Réponse : La voltammétrie cyclique permet d'étudier la réversibilité, la cinétique et la stabilité des espèces redox, ce qui en fait une technique très utilisée pour la caractérisation initiale d'un système électrochimique.
3. Que pouvez-vous observer sur le système Hexacyanoferrate II/Hexacyanoferrate III ? Réponse : Le couple Hexacyanoferrate II/III est un système redox rapide et réversible car il y a 2 pics bien défini, la courbe est symétrique.

### • Questions bonus :

1. Calculer le coefficient de diffusion du système avec du  $(Fe(CN)_6)^{3-}$  et  $(Fe(CN)_6)^{4-}$  avec la loi de Randles-Sevcik. Réponse : En utilisant la loi de Randles-Sevcik,  $i_p = (2,69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times D^{1/2} \times A \times C \times v^{1/2}$  à T=25°

$$\begin{aligned}
 D &= \sqrt{\frac{i_p}{(2.65 \times 10^5) \times A \times n^{3/2} \times C \times v^{1/2}}} \\
 &= \sqrt{\frac{4 \times 10^{-6}}{(2.65 \times 10^5) \times (\pi \times 0.001^2) \times 1^{3/2} \times 50 \times 10^{1/2}}} \\
 &= 2,31 \times 10^{-11} m^2/s
 \end{aligned}$$

## Annexe 6 - Corrigé des questions

### • Conclusion :

A l'aide de vos résultats :

1. Comment peut-on identifier les variables exerçant une influence sur une analyse de Voltampérométrie ?
2. Comment peut-on les utiliser afin d'améliorer notre analyse ?

Réponse : La concentration du système ainsi que la vitesse de rotation de l'électrode à disque rotatif (RDE) ont un impact majeur sur la qualité de l'analyse voltampérométrique. Une concentration trop faible ou une agitation insuffisante ne permet pas d'observer correctement le pic de courant, ce qui rend l'interprétation difficile. En travaillant avec une plage de concentrations suffisamment élevées et sous forte agitation, on améliore considérablement la définition des courbes et la précision de l'analyse électrochimique.

# Une idée de TP ?

N'hésitez pas à nous en faire part !

*Chez Origalys, nous concevons des travaux pratiques sur mesure, adaptés à vos besoins pédagogiques.*

**Contactez-nous, construisons ensemble les TP de demain !**



11/07/2025

## Origalys ElectroChem SAS

555 Chemin du bois  
69140 RILLIEUX-LA-PAPE  
FRANCE

Tel. +33 (0)9 54 17 56 03  
Fax. +33 (0)9 59 17 56 03

*contact@origalys.com*