

Courbes courant-potentiel du fer

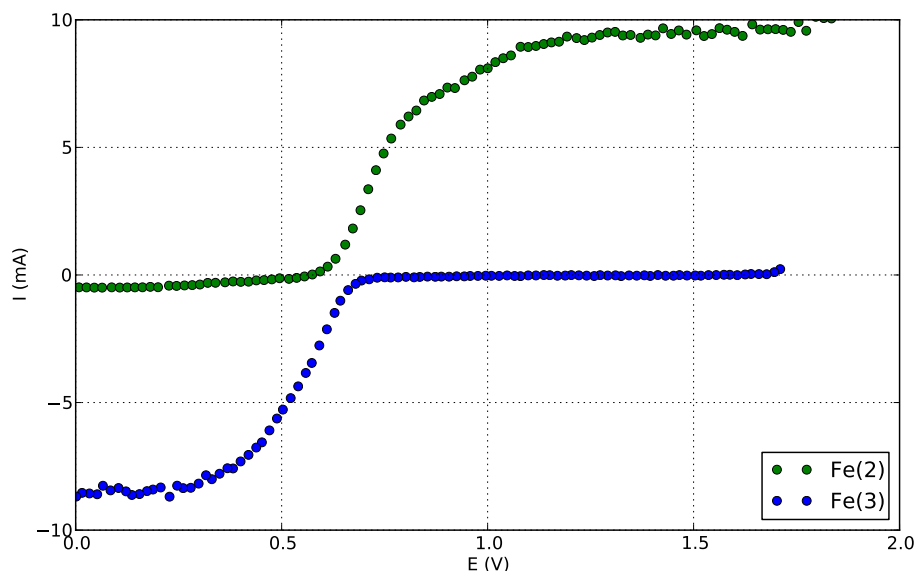
1. Couple Fe(III)-Fe(II) sur platine

On utilise les deux solutions aqueuses suivantes, préparées dans l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 0,5 mol/L.

- ▷ Solution Fe(2) : sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2, 6H_2O$ à 0,05 mol/L.
- ▷ Solution Fe(3) : nitrate de fer(III) nonahydrate $Fe(NO_3)_3, 9H_2O$ à 0,05 mol/L.

L'électrode de travail est en platine. La contre-électrode est un barreau de graphite.

```
import numpy
from matplotlib.pyplot import *
[e1,de1,i1,di1] = numpy.loadtxt("Fe2-11.txt")
[e2,de2,i2,di2] = numpy.loadtxt("Fe3-6.txt")
figure(figsize=(10,6))
plot(e1,i1,'og',label='Fe(2)')
plot(e2,i2,'ob',label='Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
axis([0,2,-10,10])
grid()
```

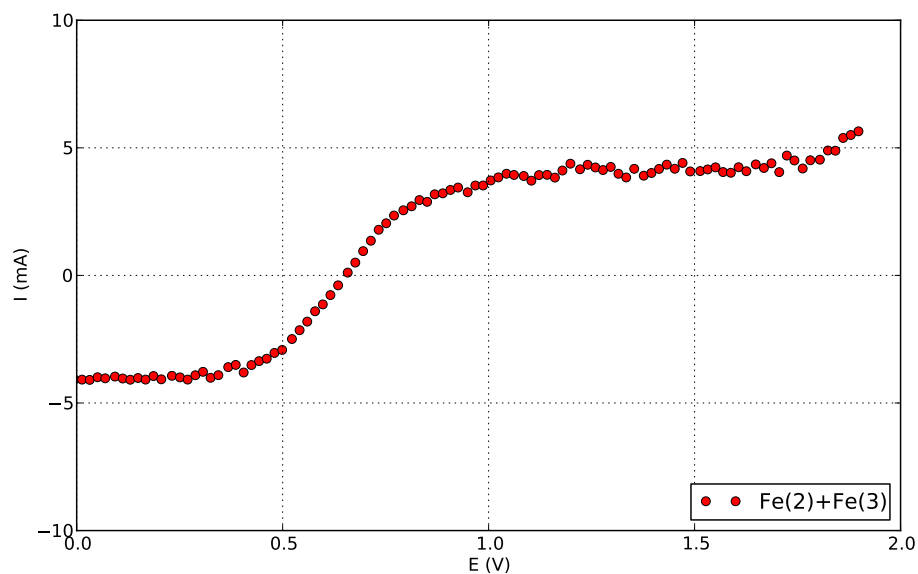


On remarque la présence d'un faible courant de réduction sur la courbe de la solution de sel de Mohr, ce qui montre que le sel utilisé contient un peu d'ions Fer(III).

Au potentiel standard (0,7 V), le courant est très inférieur à la moitié du courant limite, ce qui montre que le couple n'est pas très rapide.

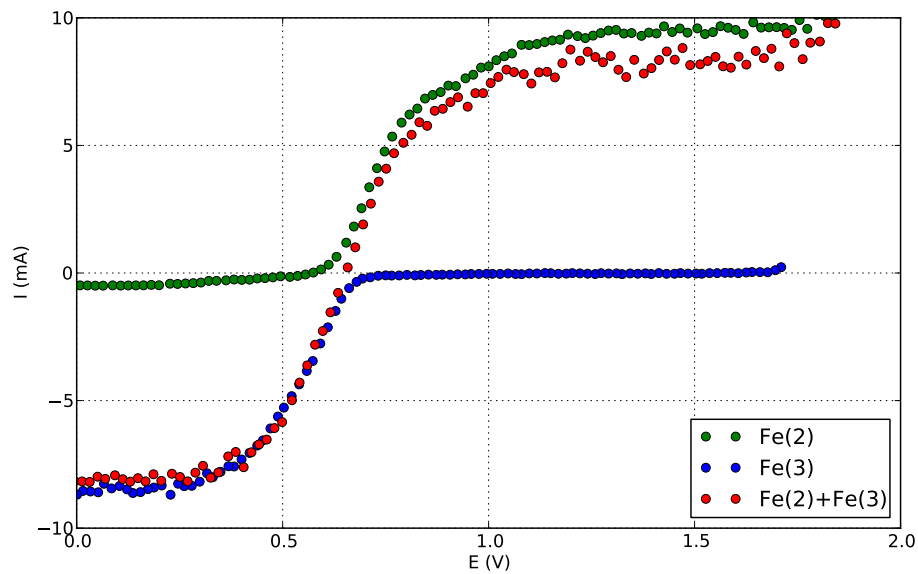
Voici la courbe obtenue avec un mélange des deux solutions (même volume de chaque). La concentration en ions ferreux et ferriques est donc deux fois plus faible.

```
[e3,de3,i3,di3] = numpy.loadtxt("Fe23-12.txt")
figure(figsize=(10,6))
plot(e3,i3,'or',label='Fe(2)+Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
axis([0,2,-10,10])
grid()
```



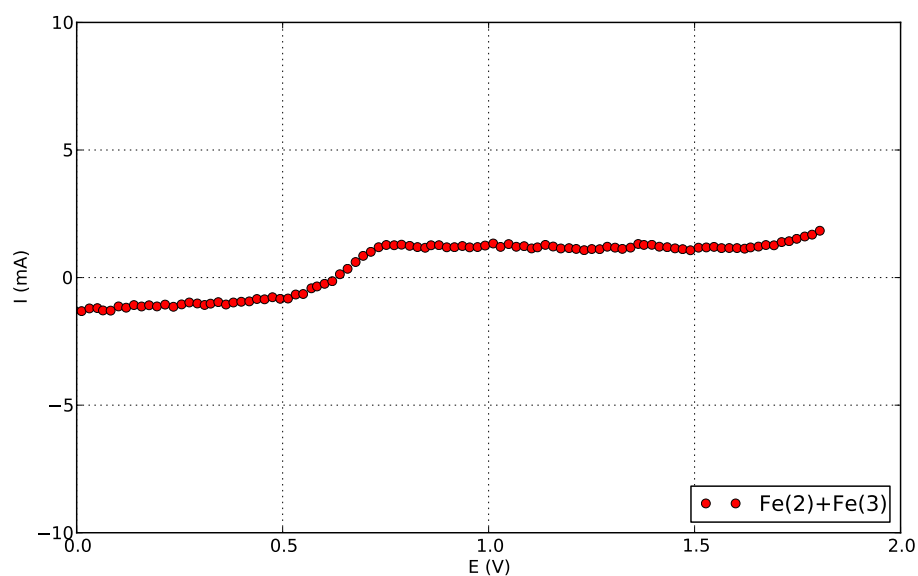
Voici à nouveau le tracé des deux premières courbes (réduction et oxydation seules) superposée à la dernière courbe avec un courant multiplié par deux :

```
figure(figsize=(10,6))
plot(e1,i1,'og',label='Fe(2)')
plot(e2,i2,'ob',label='Fe(3)')
plot(e3,2*i3,'or',label='Fe(2)+Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
axis([0,2,-10,10])
grid()
```



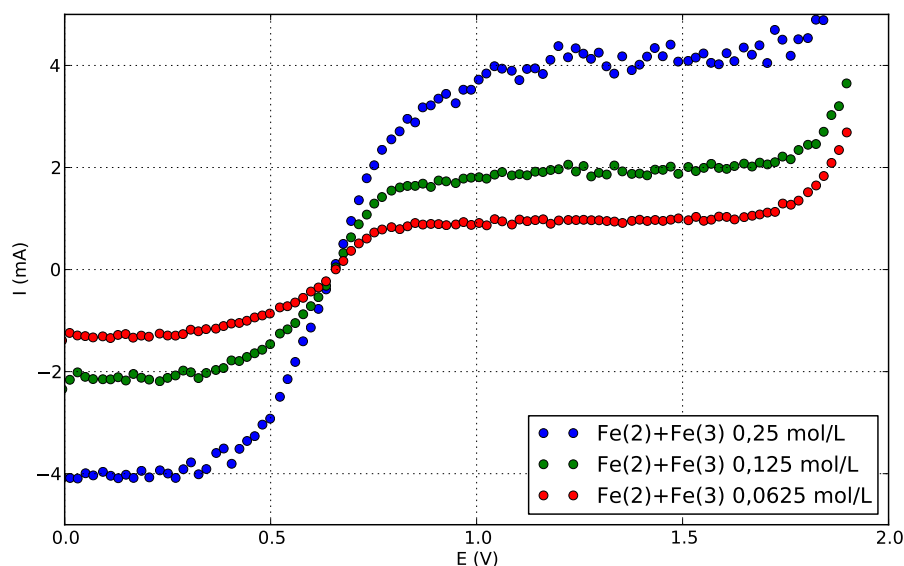
Voici l'effet d'une réduction de l'agitation :

```
[e4,de4,i4,di4] = numpy.loadtxt("Fe23-3.txt")
figure(figsize=(10,6))
plot(e4,i4,'or',label='Fe(2)+Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
axis([0,2,-10,10])
grid()
```



Les trois courbes suivantes sont obtenues pour différentes concentrations :

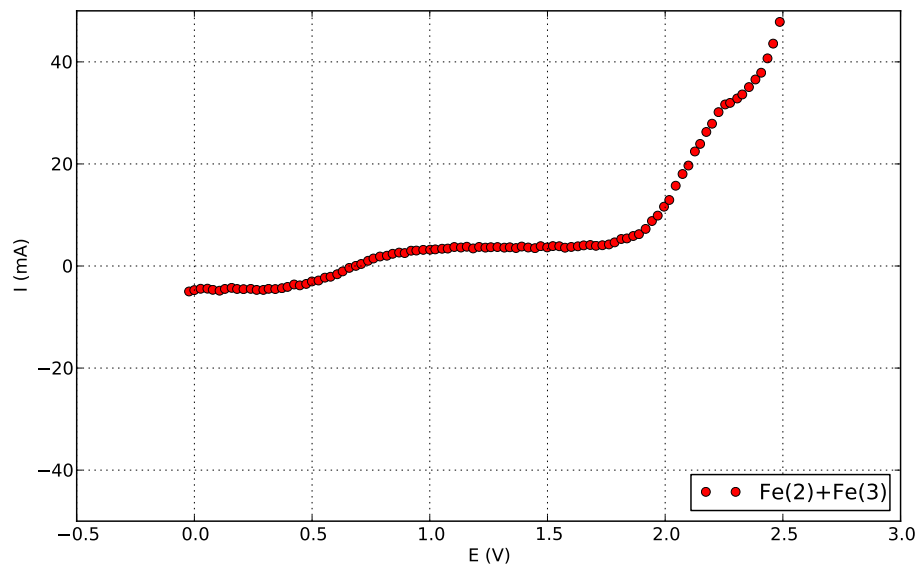
```
[e3,de3,i3,di3] = numpy.loadtxt("Fe23-12.txt")
[e31,de31,i31,di31] = numpy.loadtxt("Fe23-13.txt")
[e32,de32,i32,di32] = numpy.loadtxt("Fe23-14.txt")
figure(figsize=(10,6))
plot(e3,i3,'o',label='Fe(2)+Fe(3) 0,25 mol/L')
plot(e31,i31,'o',label='Fe(2)+Fe(3) 0,125 mol/L')
plot(e32,i32,'o',label='Fe(2)+Fe(3) 0,0625 mol/L')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
axis([0,2,-5,5])
grid()
```



À agitation constante, le courant limite est proportionnel à la concentration de l'espèce électroactive.

La courbe suivante est obtenue en balayant une plus grande plage de potentiel, et avec un calibre de courant plus grand.

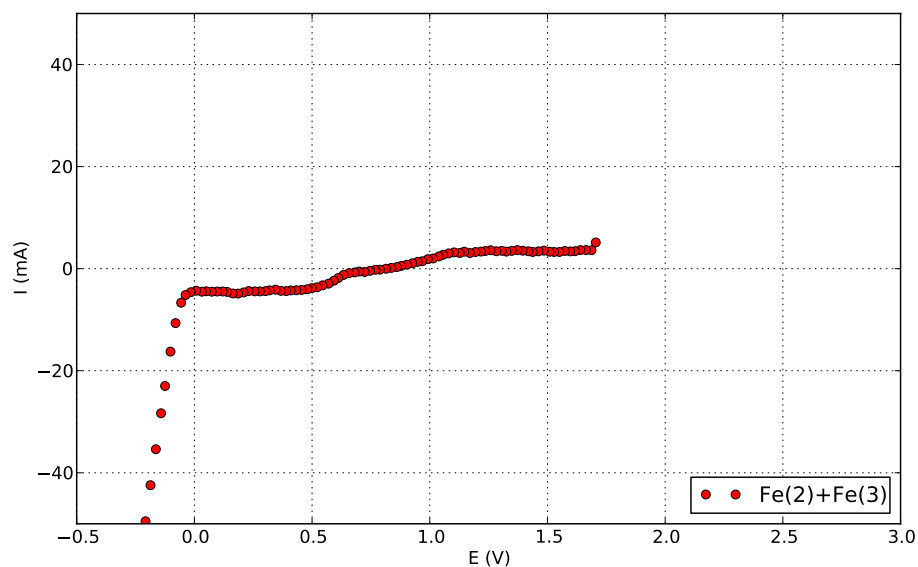
```
figure(figsize=(10,6))
[e5,de5,i5,di5] = numpy.loadtxt("Fe23-7.txt")
plot(e5,i5,'or',label='Fe(2)+Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
grid()
axis([-0.5,3,-50,50])
```



On voit sur cette courbe l'oxydation de l'eau vers 1,7 V puis celle des ions sulfates vers 2,2 V.

La courbe suivante est obtenue avec un balayage décroissant.

```
figure(figsize=(10,6))
[e6,de6,i6,di6] = numpy.loadtxt("Fe23-8.txt")
plot(e6,i6,'or',label='Fe(2)+Fe(3)')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
grid()
axis([-0.5,3,-50,50])
```

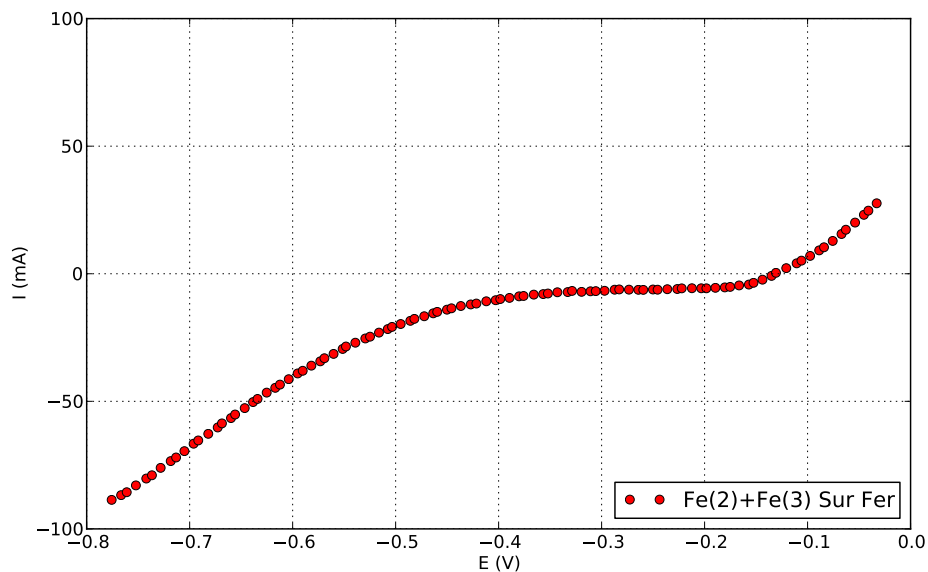


On voit sur cette courbe la réduction de l'eau, qui est rapide sur le platine (le potentiel de Nernst est d'environ 0 V à $pH = 0$).

2. Électrode en fer

La courbe suivante est obtenue avec une électrode en fer dans la solution $\text{Fe(III)} + \text{Fe(II)}$ définie plus haut ($0,025\text{ mol/L}$ de chaque ion).

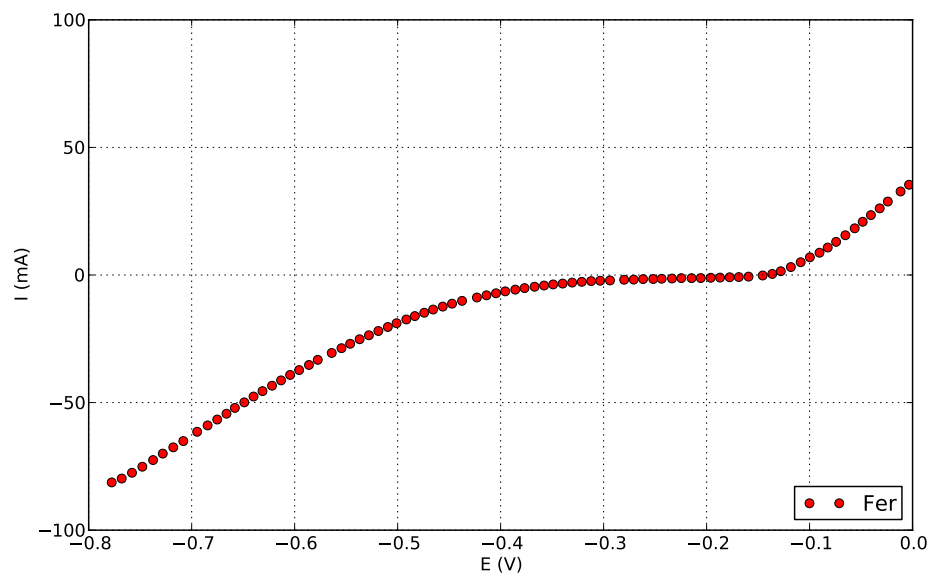
```
figure(figsize=(10,6))
[e7,de7,i7,di7] = numpy.loadtxt("Fe-Fe23-1.txt")
plot(e7,i7,'or',label='Fe(2)+Fe(3) Sur Fer')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
grid()
axis([-0.8,0,-100,100])
```



Sur la branche de courant négatif, on observe la réduction de Fe(III) , puis la réduction de l'eau à un potentiel beaucoup plus bas que précédemment (environ $-0,3\text{ V}$). Cela montre que la réduction de l'eau sur le fer est lente

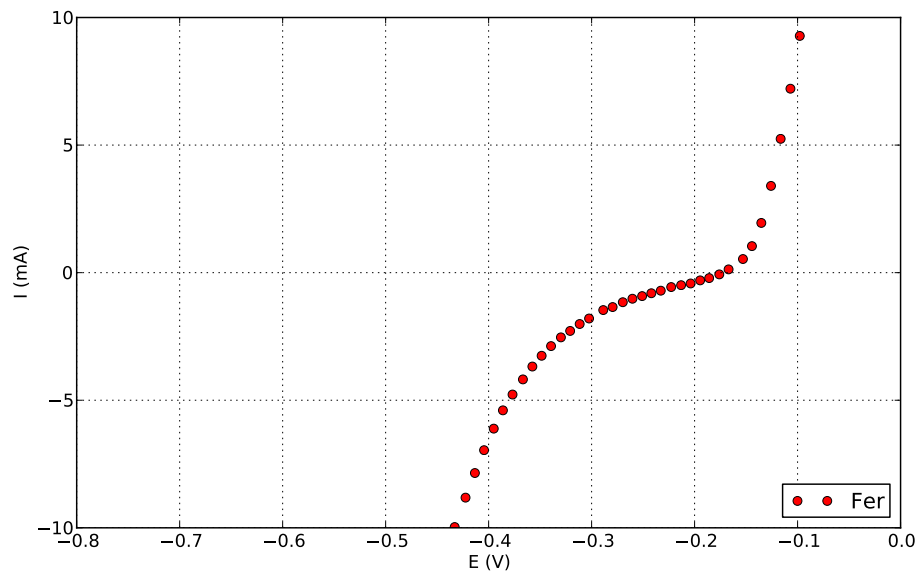
La courbe suivante est obtenue dans l'acide sulfurique $0,5\text{ mol/L}$:

```
figure(figsize=(10,6))
[e8,de8,i8,di8] = numpy.loadtxt("Fe-1.txt")
plot(e8,i8,'or',label='Fer')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
grid()
axis([-0.8,0,-100,100])
```



On observe la réduction de l'eau sur la branche cathodique, l'oxydation du fer sur la branche anodique. Voyons plus en détail la zone de faible courant, obtenue avec un calibre de courant dix fois plus faible :

```
figure(figsize=(10,6))
[e9,de9,i9,di9] = numpy.loadtxt("Fe-4.txt")
plot(e9,i9,'or',label='Fer')
xlabel("E (V)")
ylabel("I (mA)")
legend(loc='lower right')
grid()
axis([-0.8,0,-10,10])
```



Il y a un courant de réduction (relativement faible) entre $-0,3 V$ et $-0,2 V$, qui n'était pas apparent sur la courbe précédente en raison de l'échelle d'intensité. La solution d'acide sulfurique est neuve et le balayage est fait par valeurs croissantes, ce qui exclut la présence d'ions ferreux dans la solution pour expliquer ce courant. Il s'agit donc de réduction de l'eau, superposée à de l'oxydation du fer. Il est difficile de tirer des informations très précises sur la réduction de l'eau sur le fer à partir de cette courbe, car l'oxydation du fer se produit probablement dans la branche de courant négatif. On peut néanmoins affirmer que la réduction de l'eau sur le fer est lente. L'oxydation du fer de l'électrode est également lente, car le potentiel standard du couple $Fe(II)/Fe$ est $-0,44 V$.