

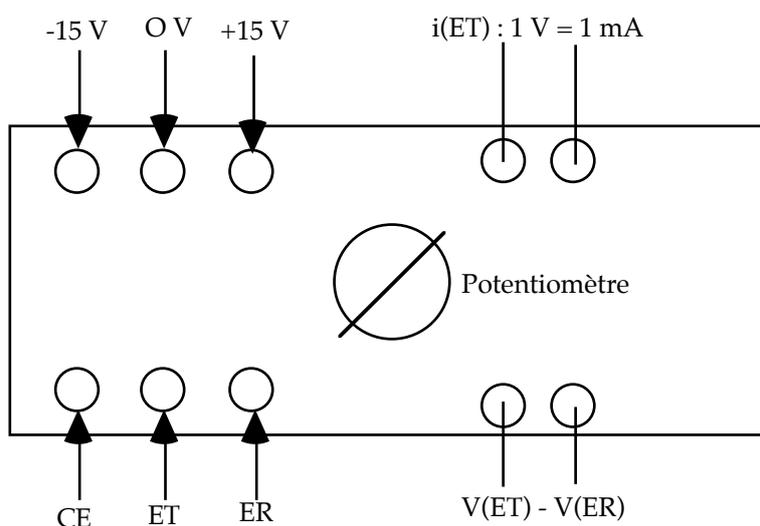
Courbes $i=f(E)$ de l'argent

1) Montage

Le tracé des courbes intensité-potentiel nécessite 3 électrodes : l'électrode à étudier ou électrode de travail (ET). Une électrode pour fermer le circuit aussi appelée contre-électrode (CE) ou électrode auxiliaire. Le passage du courant modifiant le potentiel de cette électrode, il faut pouvoir mesurer le potentiel de l'ET par rapport à une référence fixe. Il faut donc également une électrode de référence (ER).

Pour que le phénomène limitant ne soit pas celui qui se passe à la CE, il faut sur cette dernière une densité de courant faible. L'intensité traversant l'ET et celle traversant la CE est évidemment la même. Pour avoir sur la CE une densité de courant beaucoup plus faible que sur l'ET, il suffit de prendre une CE de surface beaucoup plus grande que l'ET.

On pourrait à la rigueur brancher un générateur de courant entre la CE et l'ET, mesurer la ddp entre l'ET et l'ER, et mesurer l'intensité du courant traversant l'ET. Cette manière de procéder n'est pas pratique : imposer une ddp entre ET et CE, ne permet pas de savoir le potentiel que va prendre l'ET. On préfère donc utiliser un potentiostat ; cet appareil permet d'imposer une ddp à courant nul entre l'ER et l'ET et de mesurer le courant traversant l'ET. Afin que la résistance fermant le circuit soit toujours la même, on mesure en fait la tension aux borne d'une résistance fixe. Cette résistance a été choisie de telle façon qu'une tension de 1 V corresponde à une intensité de 1 mA.



2) Tracé des courbes

On utilise comme électrode de référence une ESC munie d'un tube allonge rempli d'une solution saturée en KNO_3 , la contre-électrode est une électrode de graphite, l'électrode de travail est une électrode d'argent.

On dispose de 4 solutions :

a) AgNO_3 $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L HClO_4 0,100 mol/L

b) AgNO_3 $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L HClO_4 0,100 mol/L

c) KCl $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L HClO_4 0,100 mol/L

d) KBr $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L HClO_4 0,100 mol/L

Le principal problème provient de l'état de surface de l'électrode d'argent. celle-ci sera décapée à la toile émeri en début de TP. On réalisera ensuite un balayage rapide de -11 à +11 mA. Avant chaque expérience, l'électrode est essuyée avec un papier filtre, puis on réalise un nouveau balayage en faisant varier le courant de -11 à +11 mA.

Les solutions seront soigneusement désoxygénées. Pour ce faire, on fera buller de l'azote dans la solution pendant 2 mn avant l'expérience, puis tout au long de la prise des mesures.

Tracer les courbes $i=f(E)$ pour les 4 solutions. On fera varier E par pas de 0,05 V. Tracer les courbes correspondantes.

Rechercher le E° du couple Ag^+/Ag ainsi que les produits de solubilités de AgCl et AgBr . Calculer les E° des couples AgCl/Ag et AgBr/Ag

Pourquoi faut-il désoxygéner les solutions ?

Interpréter les courbes obtenues.