Ferro et ferricyanures

1) Branchement du potentiostat

Remarque : afin de ne pas saturer l'appareil, il est important que la surface des électrodes de travail soit faible. On utilisera donc des électrodes à fil métallique. La partie métallique sera entièrement recouverte d'un film de vernis à ongle rouge (afin de voir ce que l'on fait). Le vernis ayant séché, on décapera la tranche du fil en la frottant sur un bout de toile émeri.

2) Étude du système $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur électrode de platine.

Attention : on peut très facilement observer avec les hexacyanoferrates un précipité de bleu de Prusse. Ce dernier peut colmater les pastilles poreuses des électrodes de références. Les électrodes seront donc très soigneusement rincées entre deux expériences et, de toute façon, on les utilisera toujours avec un tube-allonge.

On dispose d'une solution de ferrocyanure de potassium dans KCl molaire et d'une solution de ferricyanure de potassium dans KCl molaire. Ces solutions ont exactement la même concentration ($\sim 0,1$ M). On mélange 50 mL de chacune des deux solutions et on trace $i=f(E)$ pour E variant par pas de 0,05 V

- Ce système est-il rapide ou lent ?
- Déterminer le E° du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Comparer aux valeurs fournies par les tables. Conclusion ?
- Y a-t-il un courant d'échange i_0 au potentiel d'équilibre ? Évaluer sa valeur.
- Pourquoi observe-t-on un palier de diffusion ? Quelles sont les valeurs des courants de diffusion i_d ? Relier la valeur du courant limite de diffusion à la valeur d'une constante de diffusion. Conclusion ?
- Qu'est-ce que le « mur » du solvant ? Pourquoi observe-t-on ce phénomène ?

Recommencer en diluant dix fois la solution précédente. Le résultat est-il conforme à votre attente. Commentez.