

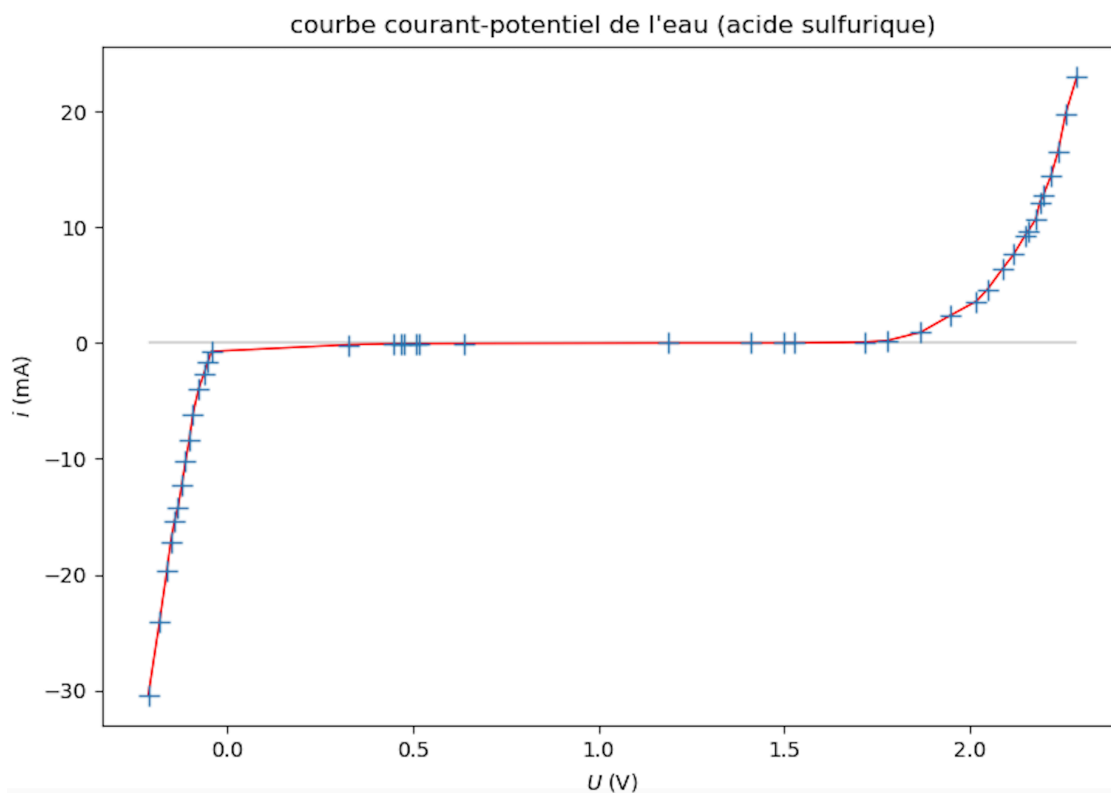
TP de chimie n° 3

Tracé des courbes intensité-potentiel — Solution

2 — Manipulation

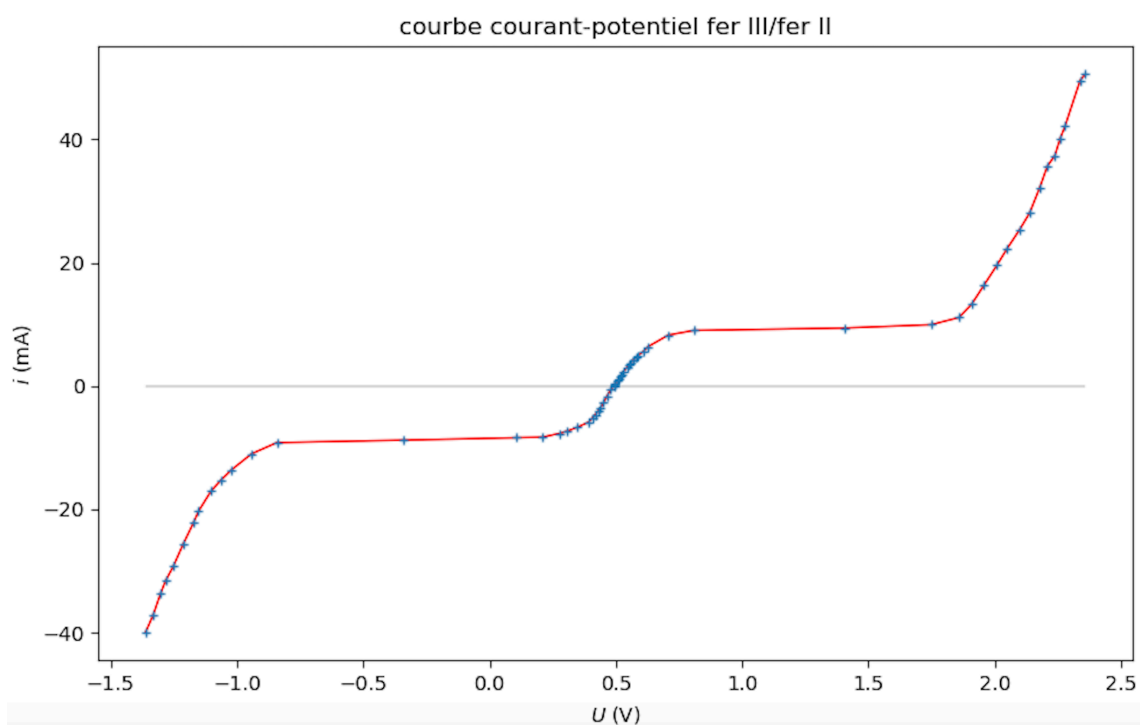
2.1 Domaine d'électroactivité de l'eau

□ 7 — Tracer la courbe $i = f(E)$.



2.2 Couple fer(III)/fer(II)

□ 11 — Tracer $i = f(E)$.



3 — Exploitation des résultats

3.1 Domaine d'électroactivité de l'eau

□ 12 — Pour une solution d'acide sulfurique à la concentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui est un acide fort, le pH est $\text{pH} = -\log c = 0,3$.

Le potentiel d'équilibre du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ vaut alors

$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - 0,06\text{pH} = 1,23 - 0,06 \times 0,3 = 1,24 \text{ V}.$$

On lit sur la courbe que l'oxydation de l'eau comment pour $E = 1,75 \text{ V} = E_{\text{eq}} + \eta_a^\circ$, d'où une surtension anodique $\eta_a^\circ = 0,5 \text{ V}$.

□ 13 — Pour la solution considérée, le potentiel d'équilibre du couple H^+/H_2 vaut

$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,06\text{pH} = -0,03 \text{ V}.$$

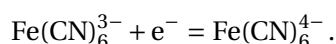
On observe qu'il n'y pas de surtension pour H^+/H_2 : ce couple est rapide sur une électrode de platine.

□ 14 — On n'observe de palier de diffusion car le réactif est le solvant pour les deux courbes.

3.2 Couple fer(III)/fer(II)

□ 15 — On voit sur la courbe expérimentale que l'intensité est non nulle dès que l'on s'écart du potentiel d'équilibre (courant nul) : le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ est rapide sur une électrode de platine.

□ 16 — La réaction électrochimique à considérer est



Le potentiel d'équilibre est

$$E_{\text{eq}} = E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}.$$

On a ici $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$, d'où

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = E_{\text{eq}} = 0,49 \text{ V}.$$

On obtient expérimentalement

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,49 \text{ V}.$$

□ 17 — Les paliers horizontaux correspondent au courant limite de diffusion observé quand le réactif est un soluté.

□ 18 — Pour des surtensions encore plus grande, on observe l'oxydation de l'eau ($i > 0$) et la réduction de l'eau ($i < 0$).

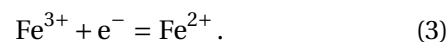
□ 19 — Les constantes de formation globale des complexes correspondent aux réactions



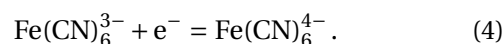
et



On donne le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, qui correspond à la réaction



Enfin, on considère la réaction



On peut écrire la combinaison linéaire :

$$(4) = (3) + (2) - (1)$$

soit

$$\Delta_r \tilde{G}_4^\circ = \Delta_r \tilde{G}_3^\circ + \Delta_r \tilde{G}_2^\circ - \Delta_r \tilde{G}_1^\circ.$$

Pour les réactions électrochimique, on a

$$\Delta_r \tilde{G}_4^\circ = -FE^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = -FE_4^\circ$$

et

$$\Delta_r \tilde{G}_3^\circ = -FE^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -FE_3^\circ.$$

Pour les réactions de complexation, on a

$$\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$$

et

$$\Delta_r G_2^\circ = -RT \ln \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}).$$

On a donc

$$-FE_4^\circ = -FE_3^\circ - RT \ln \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + RT \ln \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})$$

soit

$$\begin{aligned} E_4^\circ &= E_3^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}{\beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})} \right) \\ &= E_3^\circ + 0,06 [\log \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) - \log \beta_6(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})]. \end{aligned}$$

On calcule

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,77 + 0,06(37 - 42)$$

soit

$$E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,47 \text{ V}.$$

La valeur déterminée expérimentalement tout à fait en accord avec la valeur théorique.