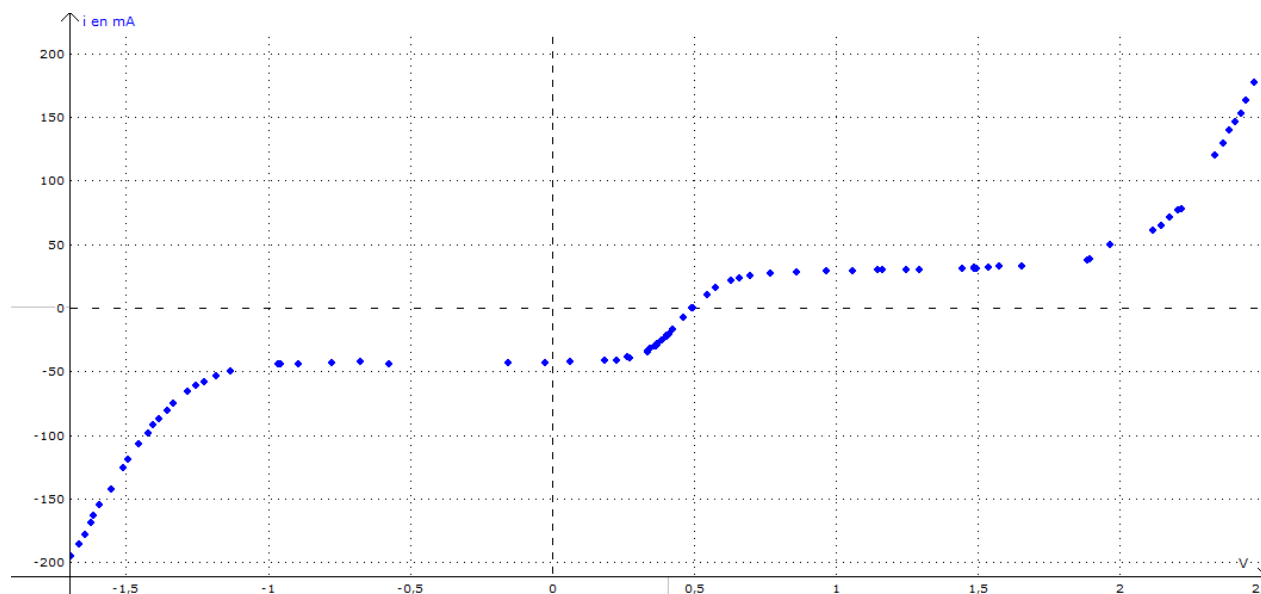


ΠΣΙ2. Travaux pratiques de chimie.

TP2. Courbe intensité-potentiel.

Expérimentalement, si les variations erratiques des instruments de mesure sont bien contrôlées, vous pouvez espérer les mesures suivantes où on a mis en abscisse le potentiel d'électrode (**tension lue + e_{ref} de l'ECS**) :



Avec les valeurs fournies, on peut construire l'aspect théorique :

On donne $e_1^o = e^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$

Equation 1: $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$ $\Delta_r G_1^o = -Fe_1^o$

Equation 2: $Fe^{2+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{4-}$ $\Delta_r G_2^o = -RT \ln(\beta_2)$

Equation 3: $Fe^{3+} + 6CN^- = Fe(CN)_6^{3-}$ $\Delta_r G_3^o = -RT \ln(\beta_3)$

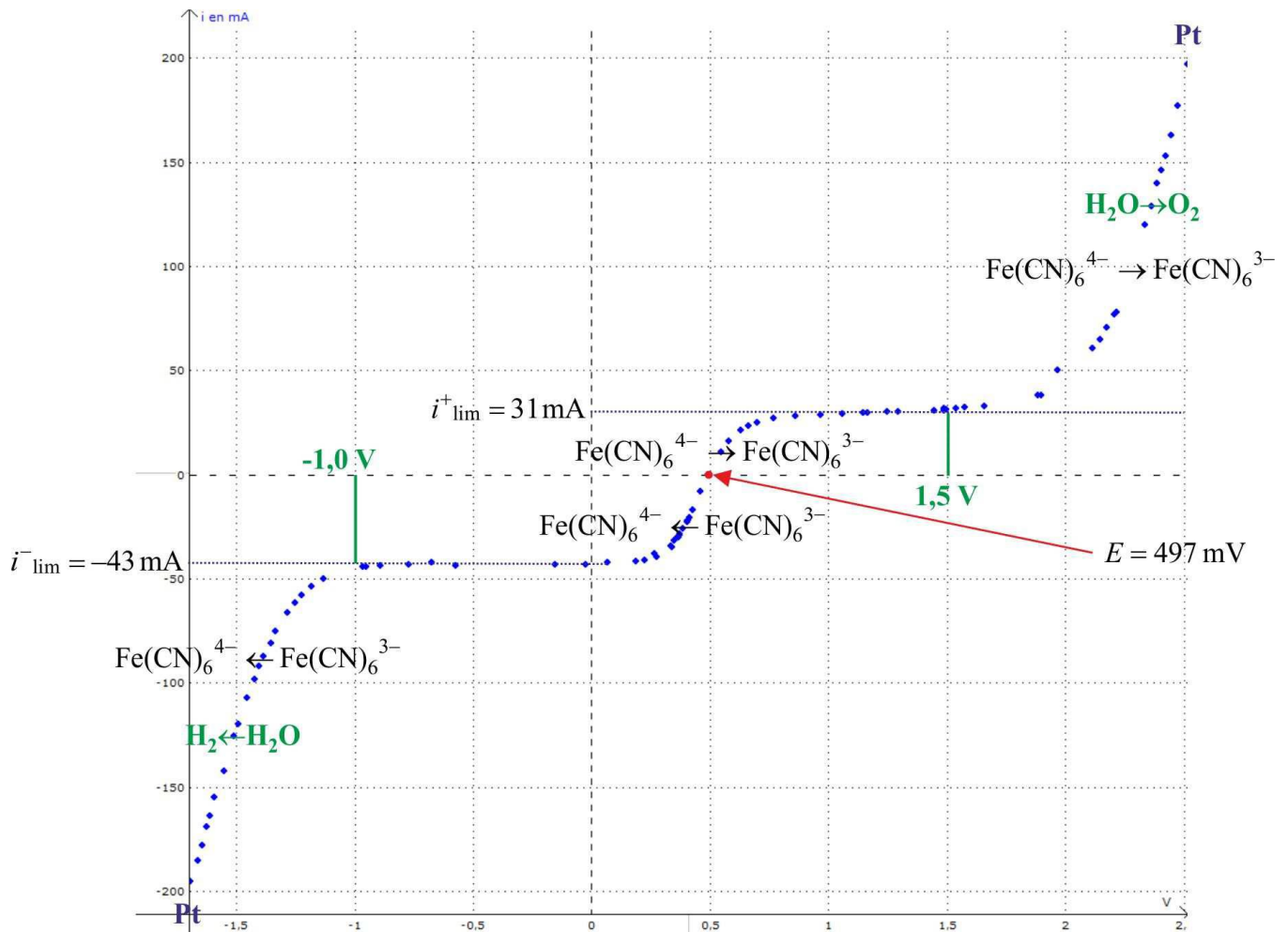
Equation 4: $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$ $\Delta_r G_4^o = -Fe_4^o$

Et maintenant : (4) = (1) + (2) - (3)

Soit : $\Delta_r G_4^o = \Delta_r G_1^o + \Delta_r G_2^o - \Delta_r G_3^o$

On remplace et on sort e_4^o :

$$e_4^o = e_1^o - \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - \frac{RT}{F \ln(10)} \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = e_1^o - 0,059 \log\left(\frac{\beta_3}{\beta_2}\right) = 0,475V$$



Je rappelle que, pour un système électrochimique, $i > 0$ correspond à l'oxydation du réducteur.

De part et d'autre du potentiel de repos à 497mV, on observe un système rapide avec ses paliers de diffusion à 31mA et -43mA.

En utilisant les tables fournies, on calcule 475mV au lieu de 497mV (erreur de 4%)

Au-delà des paliers, apparaît le mur du solvant :

A pH sensiblement égal à 7, on évalue :

$$e_{app}^o(H^+/H_2) = 0,0 - 0,06pH = -0,42V \quad e_{app}^o(O_2/H_2O) = 1,23 - 0,06pH = 0,8V$$

Si on augmente la tension d'alimentation, on va alors provoquer sur l'électrode l'oxydation de l'eau en dioxygène (sur l'autre électrode, on a la réduction de l'eau en dihydrogène) à partir d'un potentiel d'environ 1,5V au lieu de 0,8V attendu (système lent, surtension anodique de 0,7V).

Si on part dans le sens des tensions négatives, on va voir apparaître la réduction de l'eau en O_2 (et son oxydation sur l'autre électrode) en-dessous d'un potentiel de -1V au lieu de -0,4V attendu (système lent, surtension cathodique de -0,6V).