

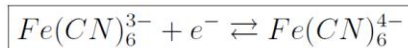
Interprétation de courbes intensité-potentiel corrigé

1. Il peut se produire la réaction (1)



Elle est quasi totale, il suffit de regarder si l'ion cyanure est un réactif limitant ou pas pour conclure. Or $[CN^{-}]_0 = 0.7 > 0.1 * 6$, conclusion : l'ion Fer (II) est pratiquement intégralement sous forme du complexe hexa-coordiné $Fe(CN)_6^{4-}$

2. La demi-équation électronique du couple est



Par ailleurs la formation des complexes n'est pas une réaction rédox (il n'y a pas d'électrons échangés dans la réaction (1)) donc les no du Fer ne sont pas modifiés . Le couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ est donc un représentant du couple III/II, comme Fe^{3+}/Fe^{2+} .

On a donc

$$E(III/II) = E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-})$$

$$E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) = E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) + 0.06 \log \left(\frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \right) \quad (2)$$

Par ailleurs

$$\beta_6^{III} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][CN^{-}]^6}$$

donc

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{\beta_6^{III}[CN^{-}]^6}$$

de même

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{\beta_6^{II}[CN^{-}]^6}$$

en remplaçant les expressions ci-dessus dans (2), on trouve

$$\boxed{E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \log \left(\frac{\beta_6^{II}}{\beta_6^{III}} \right) = 0.35V}$$

3. Calcul classique $E = -0.06pH = -0.3V$

4. oxydants (réductibles) :

$$\underline{H^+} : E = -0.3V$$

$$\text{et } Fe(CN)_6^{3-}, E = E^0(Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}) = 0.35V \text{ (concentrations identiques)}$$

réducteurs (oxydables) :

$$\underline{H_2O}, E = 1.23 - 0.06pH = 0.93V$$

$$Fe(CN)_6^{4-} E = 0.35V$$

$$\text{et } Cl^-, E = E^0 + 0.03 \log \left(\frac{P_{Cl_2}}{[Cl^{-}]^2} \right) = E^0 = 1.36V$$

5. AB : $H^+ \rightarrow H_2$

BC : palier de diffusion de $Fe(CN)_6^{3-}$

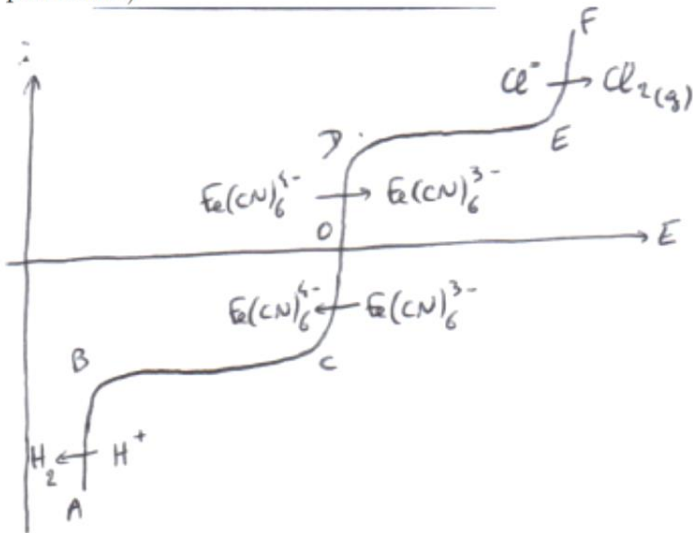
CO : $Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$

OD : $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-}$

DE : palier de diffusion de $Fe(CN)_6^{4-}$

EF : l'odeur piquante est révélatrice de $Cl^- \rightarrow Cl_2$

il doit y avoir une surtension importante de l'eau sur le platine décalant son oxydation (en terme de potentiel)



6. Les valeurs sont celles des potentiels précédemment calculés. Cela reste approximatif car on ne connaît pas les surtensions.

7. La surtension de l'eau sur le platine platiné doit être faible, l'oxydation de l'eau a lieu avant celle de l'ion chlorure

