



Corrigé TP : formule d'un laiton et tracé de courbes courant-potentiel

1- Enregistrement de courbes courant-potentiel

Tracé de l'allure des courbes courant-potentiel

Calculs de potentiels d'équilibre

Les concentrations suivantes sont retenues pour les calculs avec la loi de Nernst :

- Pour l'ion hydrogène $[H^+] = 0,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (en première approximation, l'acide sulfurique est traité comme un diacide fort de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)
- Pour l'ion fer(II) $[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ (concentration retenue classiquement par les spécialistes pour l'étude des phénomènes de corrosion).

Couple $H^+/H_2(g)$ (associé à la demi-équation $2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2(g)$)

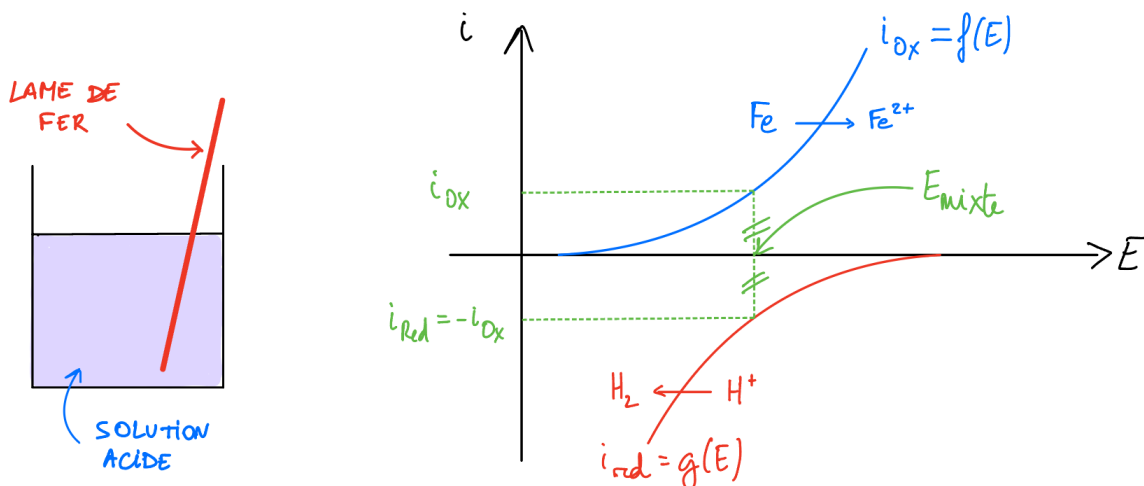
$$E_{th,oxydant} = E^o(H^+/H_2) - \alpha(T) \cdot pH - \frac{\alpha(T)}{2} \cdot \log\left(\frac{P_{H_2}}{P^o}\right)$$
$$E_{th,oxydant} \approx 0,06 \times \log(2 \times 0,1) = -0,04 \text{ V}$$

Couple $Fe^{2+}(aq)/Fe(s)$ (associé à la demi-équation $Fe^{2+}(aq) + 2 e^- = Fe(s)$)

$$E_{th,réducteur} = E^o(Fe^{2+}/Fe) + \frac{\alpha(T)}{2} \cdot \log\left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^o}\right)$$
$$E_{th,réducteur} \approx -0,44 + 0,03 \times \log(1 \cdot 10^{-6}) = -0,62 \text{ V}$$

Prise en compte des surpotentiels d'origine cinétique

- L'oxydation de fer démarre si $E > E_{th,réducteur} + \eta_a = -0,62 + 0 = -0,62 \text{ V}$
- La réduction de l'eau démarre si $E < E_{th,oxydant} + \eta_c = -0,04 - 0,4 = -0,44 \text{ V}$



Analyse des courbes

Sur le plan thermodynamique : l'oxydation du fer par la solution acide est permise :

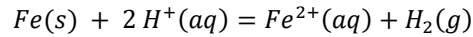
$$E_{th,oxydant} > E_{th,réducteur} \Rightarrow \Delta_r G = -|v_e|F(E_{th,oxydant} - E_{th,réducteur}) < 0$$

Sur le plan cinétique : le positionnement des courbes courant-potentiel permet de conclure au caractère spontané de l'oxydation du fer. En effet, pour un potentiel d'électrode donné (nommé potentiel mixte), la situation d'égalité des intensités anodique et cathodique correspond à des valeurs d'intensité non nulles (voir schéma de la page précédente).

L'échange d'électrons est effectif. Les processus se déroulant à la surface de l'électrode de fer sont :

- l'oxydation du fer : $Fe(s) = Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$
- et la réduction de l'eau : $2 H^+(aq) + 2 e^- = H_2(g)$.

L'équation de réaction modélisant la corrosion du fer par la solution aqueuse acide s'écrit donc :



Remarque : bien qu'un échange d'électrons ait lieu à la surface de l'électrode entre un oxydant et un réducteur, la situation est associée à la nullité du courant global à l'échelle macroscopique (la lame de fer n'est pas traversée de part en part par un courant électrique). Le potentiel est alors qualifié de mixte puisque mettant en jeu, à courant nul ($i_a = -i_c \Rightarrow i_a + i_c = 0$), un échange d'électrons entre les partenaires de deux couples différents.

Problématique de l'accès à la vitesse de corrosion d'un métal dans une solution donnée

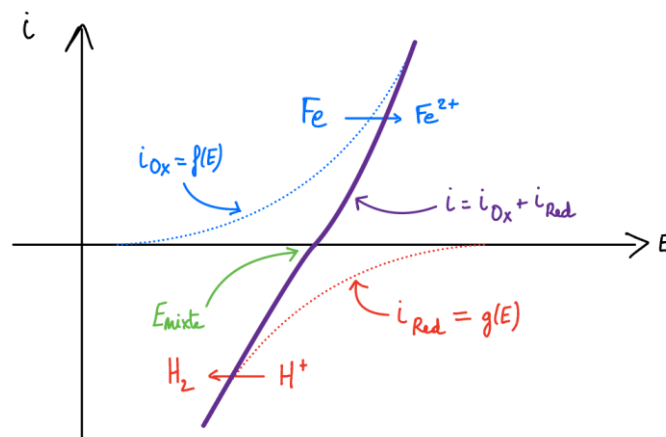
L'accès à l'intensité du courant d'oxydation du fer est nécessaire pour déterminer la vitesse à laquelle la solution corrode la pièce métallique.

Pourtant, si la mesure directe du potentiel de corrosion (potentiel mixte) est aisée (il suffit de brancher un voltmètre entre la lame de fer et une électrode de référence), celle du courant de corrosion est impossible car la lame n'étant traversée par aucun courant d'ensemble, la valeur qui serait lue sur un ampèremètre serait nulle.

Pour accéder à la valeur du courant de corrosion i_{corr} (c'est-à-dire la valeur de i_{Ox} pour $E = E_{mixte}$), une stratégie consiste à introduire un modèle, le modèle de Butler-Volmer, pour disposer d'équations mathématiques pour chacune des deux courbes $i - E$ tracées dans le diagramme de la page précédente : $i_{Ox} = f(E)$ pour la branche d'oxydation et $i_{Red} = g(E)$ pour la branche de réduction. Le courant enregistré étant la somme des courants anodique et cathodique, ce modèle conduit à l'équation ci-dessous dans le cas où deux couples sont mis en jeu (ici les couples H^+/H_2 et Fe^{2+}/Fe) :

$$i = i_{Ox} + i_{Red} = i_{corr} \cdot (e^{\lambda \cdot \phi} - e^{-\mu \cdot \phi})$$

ϕ : écart au potentiel de corrosion $\phi = E - E_{mixte}$
 i_{corr} , λ et μ : constantes positives



Il faut bien comprendre que les courbes en pointillés présentées dans les cours (courbes en pointillés) ne sont pas accessibles expérimentalement car dans un montage à 3 électrodes, le courant enregistré correspond à la somme des courants anodique et cathodique. La courbe accessible expérimentalement est la courbe en traits pleins dans le graphique ci-dessus.

En revanche, si l'on réalise des mesures de courant dans des intervalles de potentiel suffisamment éloignés du potentiel de corrosion (ou potentiel mixte) E_{mixte} , l'expression du courant global peut être simplifiée et réduite exclusivement à l'une ou l'autre des contributions :

- Lorsque le potentiel est suffisamment supérieur au potentiel mixte :

$$E \gg E_{mixte} \Rightarrow \phi \gg 0 \Rightarrow i \approx i_{Ox} = i_{corr} \cdot e^{\lambda \cdot \phi}$$

$$\log(i) = \log(i_{Ox}) = \log(i_{corr}) + \lambda \cdot (E - E_{mixte})$$

$\log(i)$ est une fonction affine croissante du potentiel d'électrode pour $E \gg E_{mixte}$

- Lorsque le potentiel est suffisamment inférieur au potentiel mixte :

$$E \ll E_{mixte} \Rightarrow \phi \ll 0 \Rightarrow |i| \approx |i_{Red}| = i_{corr} \cdot e^{-\mu \cdot \phi}$$

$$\log(|i|) = \log(|i_{Red}|) = \log(i_{corr}) - \mu \cdot (E - E_{mixte})$$

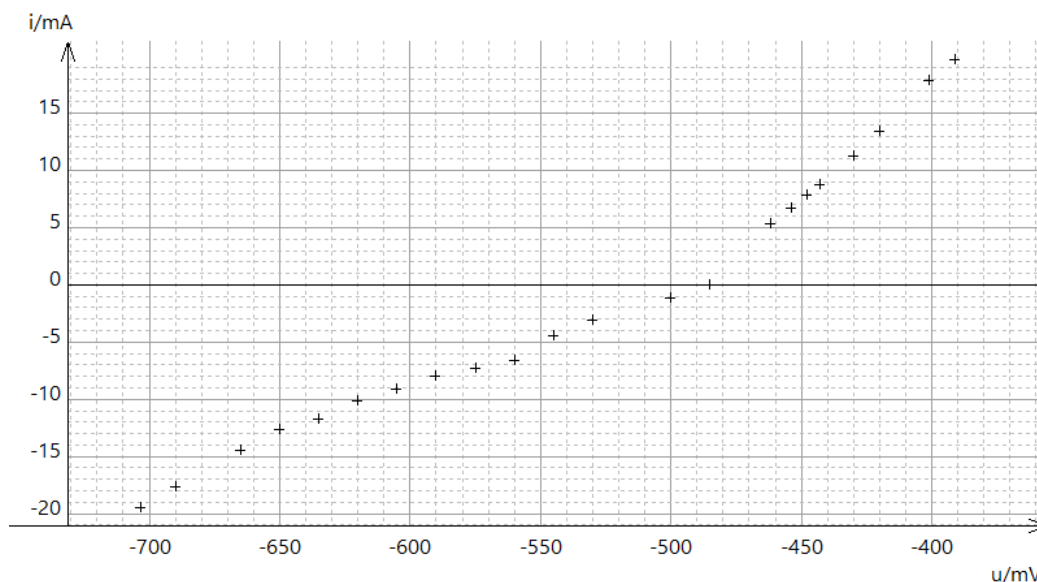
$\log(|i|)$ est une fonction affine décroissante du potentiel d'électrode pour $E \ll E_{mixte}$

Le potentiel mixte correspond à la valeur de potentiel d'électrode pour laquelle les deux contributions i_{Ox} et i_{Red} sont égales en valeur absolue. Le courant de corrosion est alors lu à l'ordonnée de l'intersection des deux droites.

$$E = E_{mixte} \Rightarrow i_{Ox} = |i_{Red}| \Rightarrow \log(i_{Ox}) = \log(|i_{Red}|) = \log(i_{corr})$$

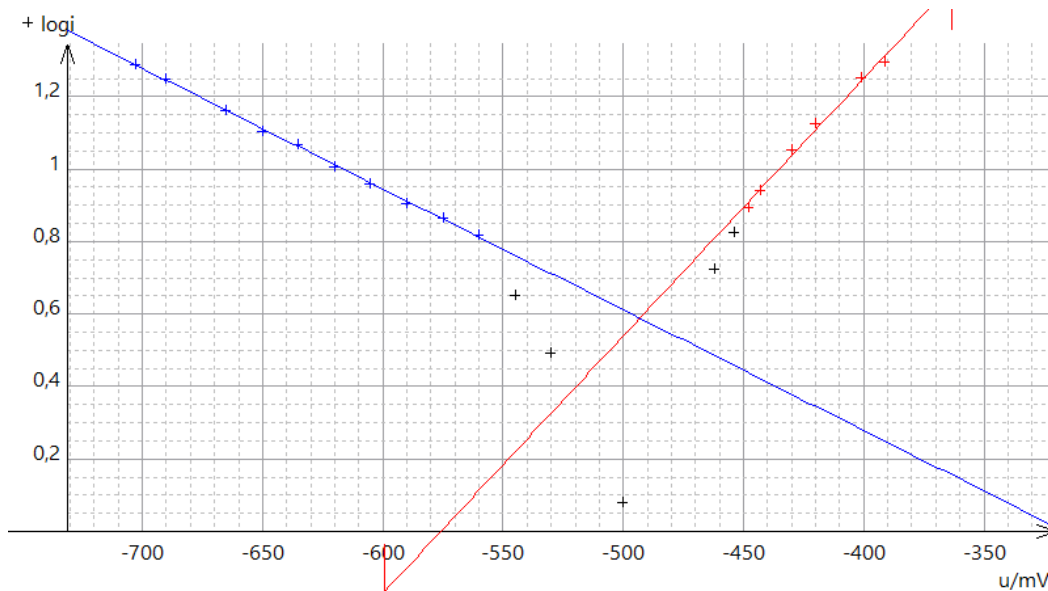
Tracé de la courbe de polarisation (ou courbe courant-potentiel)

u (mV)	-703	-690	-665	-650	-635	-620	-605	-590	-575	-560	-545
i (mA)	-19,5	-17,7	-14,5	-12,7	-11,7	-10,1	-9,1	-8,0	-7,3	-6,6	-4,5
u (mV) ^o	-530	-500	-485	-462	-454	-448	-443	-430	-420	-401	-391
i (mA)	-3,1	-1,2	0,0	+5,3	+6,7	+7,8	+8,7	+11,3	+13,4	+17,8	+19,7



Détermination du courant de corrosion

La courbe $\log(|i|)$ en fonction de u est tracée ci-dessous. En lien avec le modèle de Butler-Volmer, les portions correspondant à des potentiels suffisamment éloignés du potentiel de corrosion sont modélisées par fonction affines. L'abscisse du point d'intersection de ces droites correspond à la tension à courant nul et son ordonnée à $\log(i_{corr})$.



Les valeurs fournies par Regressi pour le point d'intersection sont :

$$u_{corr} = -493 \text{ mV} \text{ et } \log(|i_{corr}|) = 0,588$$

La valeur de la tension à courant nul doit être proche de celle apparaissant dans le tableau de valeurs (-485 mV). Si ce n'est pas le cas, il faut adapter le choix des points utilisés pour la modélisation affine. D'autre part, le courant de corrosion vaut : $i_{corr} = 10^{0,588} \Rightarrow \boxed{i_{corr} = 3,9 \text{ mA}}$.

Vitesse de corrosion du fer dans cette solution

L'oxydation du fer est modélisée par la demi-équation $Fe(s) = Fe^{2+}(aq) + 2e^-$. Ainsi, la relation de stœchiométrie entre la quantité de matière élémentaire d'électrons échangés pendant une durée dt et la quantité de matière élémentaire de fer oxydé pendant cette même durée s'écrit :

$$dn_{Fe \text{ oxydé}} = \frac{dn_{e^- \text{ échangés}}}{2}$$

Or, la quantité de matière d'électrons échangés est reliée à l'intensité du courant par la relation :

$$dn_{e^- \text{ échangés}} = \frac{i_{corr} \cdot dt}{F}$$

Ainsi, la vitesse d'oxydation du fer (que l'énoncé attend en grammes de fer oxydé par an) s'écrit :

$$v = \frac{dm_{Fe \text{ oxydé}}}{dt} = \frac{dn_{Fe \text{ oxydé}}}{dt} \cdot M_{Fe} = \frac{i_{corr} \cdot M_{Fe}}{2F}$$

$$v = \frac{3,9 \cdot 10^{-3} \times 55,8}{2 \times 96500} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\boxed{v = 97 \text{ mg} \cdot \text{j}^{-1} = 35 \text{ g} \cdot \text{an}^{-1}}$$

La surface de fer immergée ayant été d'environ 2 m^2 , et la masse volume du fer étant $7,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, on peut en déduire l'épaisseur de fer corrodée par unité de temps :

$$m = \rho S e \Rightarrow e = \frac{m}{\rho S} \Rightarrow \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{35 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{an}^{-1}}{7,9 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \times 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 22 \text{ m} \cdot \text{an}^{-1}$$

Le résultat paraît légitimement étonnant, mais deux points méritent d'être rappelés :

- Le milieu retenu pour l'étude est particulièrement corrosif (solution aqueuse de pH inférieur à 1)
- Le lame de fer utilisée n'est réalisée en matériau « inox ». Elle est facilement corrodée.

2- Détermination d'un rendement faradique

La manipulation est construite en deux temps :

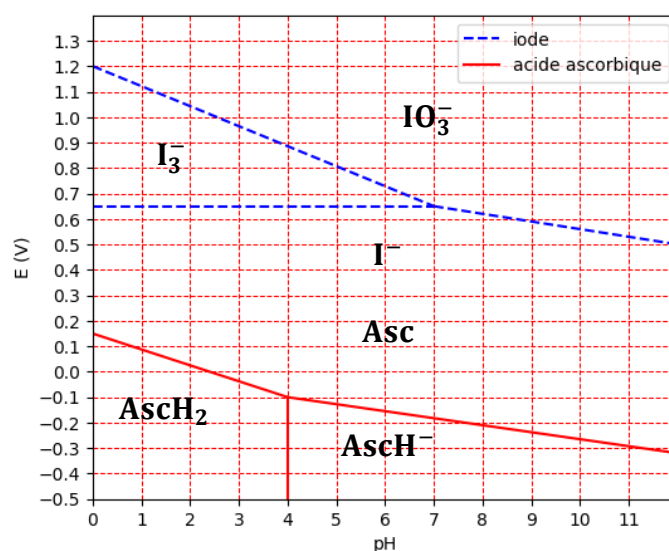
- **1^{ère} phase** : détermination de la teneur en vitamine C d'un comprimé commercial par iodométrie. Il s'agit, dans une démarche d'analyse, de vérifier l'indication figurant sur l'emballage du produit commercial,
- **2^{ème} phase** : réalisation d'une électrolyse durant laquelle de l'acide ascorbique est oxydé. La comparaison de la charge électrique nécessaire à cette oxydation et de la charge électrique réellement débitée permet de déterminer un rendement faradique.

1^{ère} phase : Titrage de l'acide ascorbique dans un comprimé commercial de vitamine C

Le protocole de ce titrage n'est pas fourni. Il faut l'élaborer à partir des diagrammes potentiel-pH superposés de l'iode et de l'acide ascorbique représentés dans l'énoncé. La prévision des transformations oxydant-réducteur s'effectue en recherchant les conditions pour que deux espèces aient des domaines de stabilité disjoints.



La présence d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dans la liste des espèces à disposition doit faire penser à un titrage du diiode.



Le diiode I_2 est très peu soluble dans l'eau. Travailler en milieu concentré en ion iodure I^- permet de former l'ion triiodure I_3^- très soluble dans l'eau. Cet ion agit comme analogue du diiode en milieu aqueux.

L'analyse des diagrammes potentiel-pH permet de voir qu'en milieu acide, l'ion triiodure I_3^- et l'acide ascorbique AscH_2 ne peuvent coexister. L'introduction d'un excès d'ion triiodure (ou plus simplement, de diiode) permet d'assurer la conversion totale de l'acide ascorbique. Il reste alors à titrer l'excès d'ion triiodure par l'ion thiosulfate.

Le titrage appartient à la catégorie des titrages en retour puisque ce n'est pas l'espèce à doser qui est titrée, mais l'excès du réactif ayant servi à la transformer.



Ce type de titrage est utilisé quand la transformation directe n'est pas assez rapide pour être considérée comme quasi-instantanée (il y a un risque de dépasser l'équivalence) ou quand l'équivalence est difficile à détecter.

Dans le cas présent, c'est un problème de cinétique de la transformation directe entre le diiode et l'acide ascorbique qui conduit à privilégier ce type de titrage : la transformation mettant en jeu l'excès de diiode et l'ion thiosulfate étant particulièrement rapide et la détection de l'équivalence particulièrement aisée.

Pour terminer l'élaboration du protocole, il convient de réfléchir aux quantités de matière à mettre en œuvre et au mode de détection de l'équivalence.

Mode de détection de l'équivalence

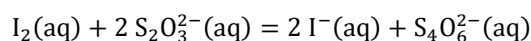
La consommation totale du diiode s'accompagne d'une décoloration de la solution. Cette décoloration est particulièrement facile à détecter si l'on introduit de l'empois d'amidon qui agit comme agent de contraste. La méthode de « suivi » est donc la colorimétrie.

Choix d'un volume équivalent cible

Pour limiter l'incertitude-type sur la concentration mesurée, il faut **réduire les incertitudes-types relatives** et par conséquent, viser un volume équivalent assez élevé. En colorimétrie, un volume équivalent entre 15 et 20 mL est privilégié.

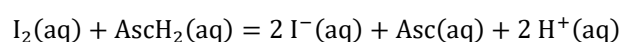
Relation au point d'équivalence

Titration de l'excès de diiode



$$n_{\text{I}_2}^{(\text{excès})} = \frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{(0 \rightarrow V_{\text{éq}})}$$

Transformation de l'acide ascorbique par le diiode



$$n_{\text{I}_2}^{(\text{excès})} = n_{\text{I}_2}^{(\text{intro})} - n_{\text{I}_2}^{(\text{transfo})} = n_{\text{I}_2}^{(\text{intro})} - n_{\text{AscH}_2}$$

$$\frac{1}{2} n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}^{(0 \rightarrow V_{\text{éq}})} = n_{\text{I}_2}^{(\text{intro})} - n_{\text{AscH}_2}$$

$$\boxed{\frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{éq}} = C_{\text{I}_2} V_{\text{I}_2} - C_{\text{AscH}_2} V_{\text{AscH}_2}}$$

L'énoncé impose une valeur de $V_{\text{AscH}_2} = 20 \text{ mL}$. La solution a été préparée par dissolution de 2 comprimés commerciaux par litre de solution soit environ $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $5,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide ascorbique. La solution de thiosulfate de sodium et la solution de diiode sont préparées à la concentration de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'inconnue est le volume de la solution de diiode à prélever.

$$V_{\text{I}_2} = \frac{\frac{1}{2} C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} V_{\text{éq}} + C_{\text{AscH}_2} V_{\text{AscH}_2}}{C_{\text{I}_2}}$$

Le calcul pour un volume à l'équivalence de l'ordre de 20 mL donne un volume de solution de diiode à introduire de l'ordre de 21 mL :

$$V_{\text{I}_2} = \frac{\frac{1}{2} \times 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} + 5,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL}}{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$V_{\text{I}_2} = 21 \text{ mL}$$

Le protocole de titrage finalisé est par conséquent :



1. Introduire dans un erlenmeyer 20 mL de solution S_0 (prélèvement à la pipette jaugée).
2. Puis, y introduire 20 mL de solution de diiode (prélèvement à la pipette jaugée).
3. Y introduire enfin 10 mL de solution d'acide sulfurique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (prélèvement à l'éprouvette graduée).
4. Agiter pendant 5 minutes le temps que la transformation se déroule.
5. Conditionner une burette graduée avec la solution de thiosulfate de sodium (rincer, chasser la bulle puis régler le zéro).
6. Titrer le diiode restant en prenant soin d'introduire, lorsque la solution contenue dans l'erlenmeyer devient jaune paille, un peu d'empois d'amidon.

Résultat de la mesure

Le volume équivalent a été mesuré à 18 mL, ce qui donne une concentration en acide ascorbique dans S_0 :

$$C_{\text{AscH}_2} = \frac{10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ mL} - \frac{1}{2} \times 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times 18 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$$

$$C_{\text{AscH}_2} = 5,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comparaison à la valeur de référence

La concentration en quantité de matière calculée d'acide ascorbique dans S_0 peut être convertie en concentration en masse. La valeur obtenue égale à $0,97 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ est proche de la valeur attendue de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. En toute rigueur, cette comparaison qualitative ne suffit pas. Il est nécessaire de comparer l'écart entre ces valeurs à l'incertitude-type par le calcul de l'écart normalisé (z-score).

Dressons un bilan des estimateurs de dispersion statistique des grandeurs expérimentales.

Grandeur	Estimateur de dispersion	Valeur	Source d'incertitude
$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Demi-étendue	$a(C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Préparation de la solution par l'équipe technique estimée à 1 % près.
C_{I_2}	Demi-étendue	$a(C_{\text{I}_2}) = 0,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Préparation de la solution par l'équipe technique estimée à 1 % près.
V_{I_2}	Incertitude-type	$u(V_{\text{I}_2}) = 0,03 \text{ mL}$	Fabrication de la pipette jaugée et manipulation par l'utilisateur
V_{AscH_2}	Incertitude-type	$u(V_{\text{AscH}_2}) = 0,03 \text{ mL}$	Fabrication de la pipette jaugée et manipulation par l'utilisateur
$V_{\text{éq}}$	Demi-étendue	$a(V_{\text{éq}}) = 0,05 \text{ mL}$	Détection du changement de couleur à ± 1 goutte (1 goutte = $1/20^{\text{ème}}$ de mL)

Rappel des fonctions utiles dans un script de type Monte-Carlo pour réaliser le tirage aléatoire de valeurs servant à moduler la valeur expérimentale :

```
Si l'estimateur est la demi-étendue np.random.uniform(borne_inf, borne_sup, nbe tirages)
Si l'estimateur est l'incertitude-type np.random.normal(0, incert_type, nbe tirages)
```

Résultat de l'estimation de l'incertitude par une méthode de Monte-Carlo (voir script à la page suivante)

```
Concentration C_S0 : 5.500158852795994 mmol/L
Incertitude-type u(C_S0) : 0.06564943800317201 mmol/L
```

Calcul de l'écart normalisé :

$$z = \left| \frac{C_{S_0} - C_{ref}}{u(C_{S_0})} \right| = \left| \frac{5,50 - 5,70}{0,066} \right| = 3$$

Si l'estimation de l'incertitude-type est robuste, l'écart normalisé tend à conclure à l'incompatibilité entre la concentration mesurée et la concentration annoncée par le fabricant.



```
#IMPORTATION BIBLIOTHEQUE
import numpy as np

#DEFINITION NOMBRE DE TIRAGES
N = 50000

#VALEURS EXPERIMENTALES REPETEES IN SILICO
C_I2 = 10 + np.random.uniform(-0.1,0.1,N) #Concentration diode (mmol/L)
C_thio = 10 + np.random.uniform(-0.1,0.1,N) #Concentration thio (mmol/L)
V_I2 = 20 + np.random.normal(0,.03,N) #Volume solution diode (mL)
V_S0 = 20 + np.random.normal(0,.03,N) #Volume solution S0 (mL)
V_eq = 18 + np.random.uniform(-0.05,0.05,N) #Volume equivalent (mL)

#CALCUL DES CONCENTRATIONS SIMULEES DE LA SOLUTION D'ACIDE ASCORBIQUE S0
C_S0 = (C_I2 * V_I2 - .5 * C_thio * V_eq) / V_S0

#AFFICHAGE DES RESULTATS
print("Concentration C_S0 : " , np.mean(C_S0) , " mmol/L")
print("Incertitude-type u(C_S0) : " , np.std(C_S0,ddof=1) , " mmol/L")
```

2^{ème} phase : Réalisation d'une électrolyse

Prévision des réactions électrochimiques à chaque électrode

Bécher 1 | Trois réducteurs sont présents : AscH₂, I⁻ et H₂O, d'où trois oxydations envisageables :

$$\text{AscH}_2 = \text{Asc} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$$
$$2 \text{I}^- = \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$$
$$\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$$

Le tampon acide éthanoïque/ion acétate maintient le pH autour de 5, ce qui est indispensable pour permettre la formation de diiode (I₂ se dismute au-delà de pH = 7)

Bécher 2 | En négligeant le dioxygène dissous dans la phase aqueuse, deux oxydants sont présents : H₂O et NO₃⁻. Comme l'ion nitrate est électroinactif, seule une réduction est envisagée :

$$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$$

Branchement du générateur

Le bécher 1 doit être le siège d'oxydation : des espèces chimiques cèdent des électrons à la surface de l'électrode. Ces électrons rejoignent le pôle « + » du générateur.

De façon symétrique, le bécher 2 est le siège d'une réduction : l'eau récupère des électrons à la surface de l'électrode. Cette électrode doit être reliée au pôle « - » du générateur d'où proviennent les électrons.

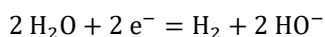
Observations

Constat 1 : réglage du générateur

Pour atteindre un courant de 50 mA, il a fallu appliquer une tension de l'ordre de 32 V, ce qui est inhabituel pour une électrolyse. Cela s'explique par la très forte résistance électrique du pont salin qui entraîne une chute ohmique de l'ordre de 25 à 30 V ($R_{\text{pont salin}} = u_{\text{pont salin}}/i \sim 6 \times 10^2 \Omega$). En fin de fonctionnement, le pont salin est plus chaud qu'au départ, ce qui est le signe d'un effet Joule prononcé.

Constat 2 : changement de couleur quasi-instantané dans le bécher 2

La solution du bécher 2, contenant de la phénolphthaléine, prend très rapidement une teinte rose, ce qui est le signe d'une basification du milieu. D'autre part, on note la formation de bulles à la surface de l'électrode. Ces deux observations sont concordantes avec une réduction de l'eau.



Constat 3 : le contenu du bécher 1 devient foncé au bout de 22 minutes

La surface de l'électrode de platine présente une coloration brune inhabituelle. Ceci pourrait attester de la formation de diiode à sa surface.

Le diiode formé à l'électrode ne s'accumule cependant pas dans la solution du bécher 1 car cette accumulation se manifesterait par une teinte bleu nuit, signe d'une association entre le diiode et l'empois d'amidon.

Il semble par conséquent probable que le diiode formé à l'électrode soit consommé par l'acide ascorbique en solution. Le changement de couleur observé au bout de 20 minutes serait par conséquent le signe d'une consommation totale de l'acide ascorbique, rendant possible l'accumulation du diiode.

Remarque Une autre interprétation consiste à considérer que l'acide ascorbique est prioritairement oxydé à l'anode, l'ion iodure n'étant oxydé qu'après la consommation totale de l'acide ascorbique. Cette interprétation est cohérente avec le meilleur pouvoir réducteur de l'acide ascorbique par rapport à l'ion iodure (comparaison des potentiels standard). Cependant, ce raisonnement ne prend pas en compte la coloration observée à la surface de l'électrode ainsi que les éventuels surpotentiels seuils. Un tracé de courbe courant-potentiel permet de prouver le caractère plus facile de l'oxydation de l'ion iodure.

Calcul du rendement faradique

Le rendement faradique sert à comparer la charge électrique totale débitée et la charge électrique utilisée pour réaliser la conversion désirée, ici l'oxydation de l'acide ascorbique consécutive à l'oxydation de l'ion iodure (le diiode formé jouant dans ces conditions le rôle de médiateur).

Habituellement, la charge électrique débitée est obtenue par l'intégration temporelle du courant débité :

$$q_{\text{total}} = \int_0^{t_f} i(t) \cdot dt$$

Cependant, en l'absence de suivi temporel de l'intensité, cette intégration est impossible. D'autre part, comme l'intensité n'étant pas constante au cours de l'électrolyse, il n'est pas possible de calculer ce terme à l'aide d'une relation du type : $q_{\text{total}} = i\Delta t$. Une intégration numérique aurait été nécessaire.

La charge totale débitée peut ici être estimée en mesurant, à l'aide d'un titrage, la quantité de matière d'ion hydroxyde produit dans le bécher 2. Cette méthode d'évaluation est fondée sur l'hypothèse que la réduction de l'eau est la seule réduction réalisée dans ce bécher.

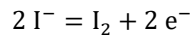
La quantité de matière d'ion hydroxyde formé est égale à la quantité de matière d'électrons débités car ces espèces ont les mêmes nombres stœchiométriques dans la demi-équation : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- = \text{H}_2 + 2 \text{HO}^-$

$$n_{\text{HO}^-}^{\text{produit}} = n_{\text{e}^-}^{\text{débités}}$$

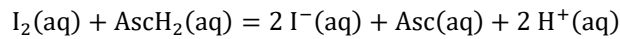
Le titrage de l'ion hydroxyde est réalisé à l'aide d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par changement de couleur (jaune → bleu) permis par l'utilisation de BBT.

$$n_{\text{e}^-}^{\text{débités}} = C_{\text{H}^+} V_{\text{éq}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 8,0 \text{ mL} = 0,80 \text{ mmol}$$

Dans l'autre bécher, la quantité de matière d'électrons nécessaires pour consommer l'acide ascorbique est donnée par les relations suivantes :



$$n_{\text{I}_2}^{\text{formé}} = \frac{n_{\text{e}^-}}{2}$$



$$n_{\text{AscH}_2}^{\text{transformé}} = n_{\text{I}_2}^{\text{formé}}$$

$$n_{\text{e}^-} = 2 n_{\text{AscH}_2}^{\text{transformé}}$$

Or, la détermination de la teneur en acide dans un comprimé ayant été menée dans la partie précédente, on peut dire que deux comprimés (soit 4 g de matière) contiennent 970 mg d'acide ascorbique. Ainsi, 0,2 g de comprimé contient 48,5 mg d'acide ascorbique, soit 0,275 mmol.

La quantité de matière d'électrons nécessaires à l'oxydation de l'acide ascorbique est 0,55 mmol.

Ainsi, le rendement faradique pour l'oxydation de l'acide ascorbique vaut :

$$\rho_F = \frac{n_{\text{e}^-}^{\text{utiles}}}{n_{\text{e}^-}^{\text{débités}}} = \frac{0,55 \text{ mmol}}{0,80 \text{ mmol}} = 0,7$$

Ce nombre indique qu'une autre oxydation a lieu à l'anode. Il paraît légitime de penser à l'oxydation de l'eau. Il est aussi permis de penser qu'à la cathode, la réduction du dioxygène dissous limite peut-être la validité de l'hypothèse d'une réduction exclusive de l'eau dans ce bécher et par conséquent, tend à fausser l'estimation de la quantité totale d'électrons ayant été mis en circulation par le générateur.