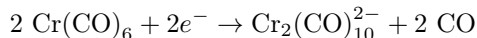


TD 6 - Voltampérométrie cyclique

On considère la réaction de réduction de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans l'acétonitrile réalisée sur électrode de platine. Cette réaction a pour bilan :

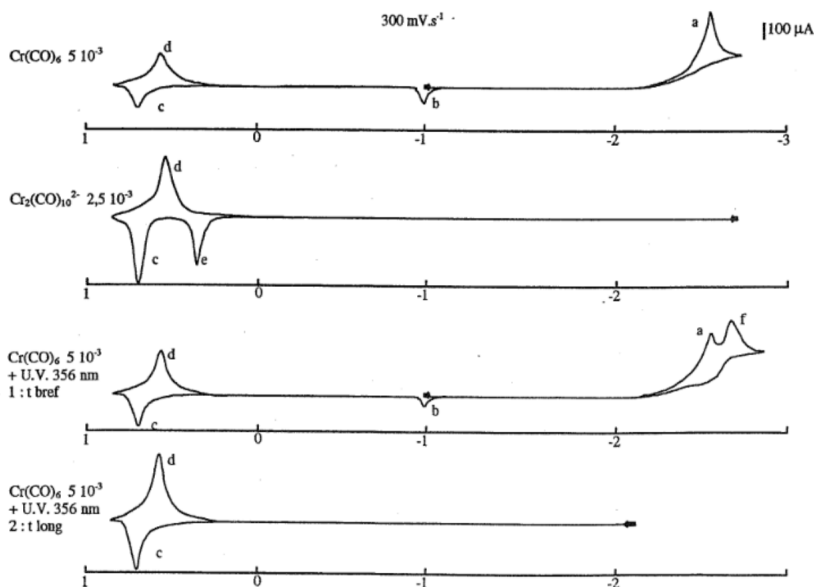


Elle est étudiée par voltampérométrie cyclique avec une vitesse de balayage égale à 300 mV.s^{-1} . Quatre expériences successives sont réalisées pour lesquelles les voltampérogrammes obtenus sont schématiquement représentés sur la figure ci dessous. La tension de l'électrode de platine (mesurée en volts) est représentée en abscisses et l'intensité du courant mesuré en ordonnées. Un seul cycle est représenté.

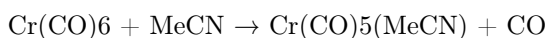
Attention aux conventions : les potentiels sont négatifs vers la droite, les pics du « dessus » correspondent à des réductions, ceux du « dessous » à des oxydations.

On s'intéresse tout d'abord à la première expérience où l'on étudie une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On constate en reproduisant cette manipulation pour différentes vitesses de balayage et différentes concentrations que la vague de réduction (a) présente les caractéristiques suivantes :

- Courant de pic proportionnel à $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
- Courant de pic proportionnel à la racine de la vitesse de balayage
- L'écart entre le potentiel de pic et de demi-pic vaut $56,5 \text{ mV}$.



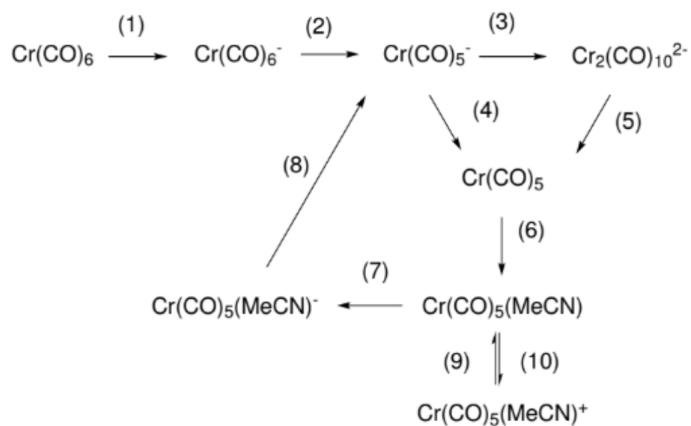
1. Que peut-on en déduire au sujet de la réaction se produisant au pic (a).
2. Les pics (b), (c) et (d) ne sont pas observés si on limite la plage de potentiel avant -2V . Que peut-on en déduire ?
3. Dans la seconde expérience, on étudie une solution de $2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ dans l'acétonitrile. A l'examen du voltamogramme obtenu, peut-on en déduire si $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ avait été produit en quantité notable lors de la première expérience ?
4. On sait par ailleurs que l'irradiation par UV d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans l'acétonitrile provoque la réaction :



Dans les expériences 3 et 4, on considère une solution $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cr(CO)_6 dans CH_3CN irradiée pendant un temps bref (expérience 3) ou long (expérience 4) par UV. Le pic (a), présent dans l'expérience 3, disparaît dans l'expérience 4.

Quel type de réaction peut-on proposer pour les pics (c) et (d) ?

On propose alors le schéma réactionnel suivant :



5. Associer à chaque oxydation ou réduction le pic correspondant dans les voltamperogrammes et préciser le caractère lent ou rapide des autres réactions.