

TD05 : Oxydoréduction sup, courbes intensité-potentiel

Révisions première année

EC022. Potentiel d'électrode (**).

Déterminer la valeur du potentiel pris par une électrode :

- de platine plongée dans une solution d'ions permanganate MnO_4^- de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'ions manganoux Mn^{2+} de concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- de fer plongée dans une solution d'ions ferreux Fe^{2+} de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- d'argent plongée dans une solution d'ions argent Ag^+ de concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'ions sulfures de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
L'ion argent forme avec les ions sulfures un précipité de $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$.
- de cuivre plongée dans une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'ions cyanures de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
L'ion cuivrique forme avec les ions cyanures CN^- un complexe tétracoordiné.

Données :

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}; E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V},$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}, E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\log \beta_4 = 27,3 \text{ et } pK_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 49,2.$$

Réponses : $E_1 = (1,52 - 0,096pH) \text{ V}$; $E_2 = -0,47 \text{ V}$; $E_3 = -0,65 \text{ V}$; $E_4 = -0,45 \text{ V}$.

EC049. Diagramme potentiel-pH du cuivre (**)

Les diagrammes potentiel-pH superposés du cuivre et de l'eau sont représentés sur la figure ci-dessous pour une concentration de travail en espèces dissoutes égale à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analyse du diagramme :

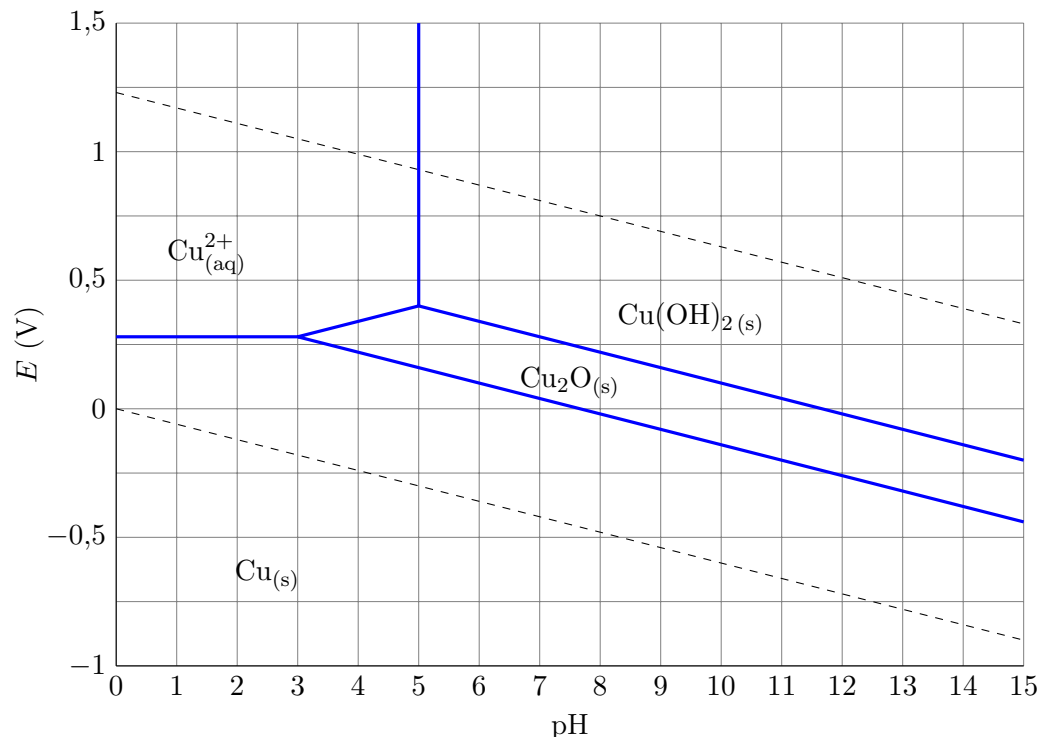
1. Indiquer le degré d'oxydation du cuivre au sein des différentes entités.
2. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$.
3. Déterminer le produit de solubilité associé à l'hydroxyde de cuivre (II).
4. Déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière séparant les domaines de stabilité des espèces $\text{Cu}_{(aq)}^{2+}$ et $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$.
5. Qu'observe-t-on pour l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ pour $\text{pH} < 3$?

6. Une plaque de cuivre est-elle attaquée dans l'eau ?

7. Une plaque de cuivre est-elle en théorie attaquée par le dioxygène de l'air ?

En pratique, il se forme un dépôt de « vert de gris » formé principalement de carbonate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(s)}$ qui protège le cuivre.

8. Comment appelle-t-on ce phénomène ?



Réponses : 2 : $E^\circ = 0,34 \text{ V}$; 3 : $K_s = 10^{-20}$; 4 : pente = $+0,06 \text{ V/pH}$; 5 : dismutation de l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$ pour $\text{pH} < 3$

EC002. Diagramme E-pH simplifié de l'aluminium (**).

On s'intéresse dans ce diagramme aux espèces : $\text{Al}_{(s)}$, $\text{Al}_{(aq)}^{3+}$, $\text{AlO}_2^-(\text{aq})$, et $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)}$.

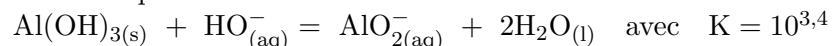
On considère une solution initialement acide contenant des ions aluminium Al^{3+} à la concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On ajoute progressivement une solution concentrée de soude (on néglige les effets de dilution).

1. Déterminer le pH d'apparition du précipité de $\text{Al}(\text{OH})_3_{(s)}$.

On donne : $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}) = 32,3$ et $pK_e = 14$.

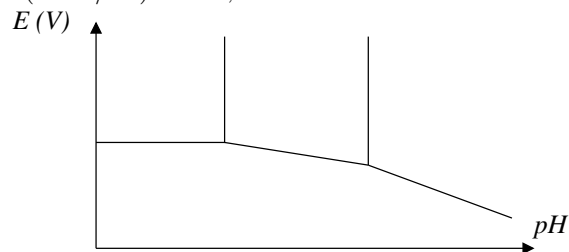
2. Lors que le pH augmente, on observe la dissolution de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ selon la réaction d'équation :



Déterminer le pH de disparition de $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$.

3. L'allure du diagramme potentiel-pH de l'aluminium est représenté ci-dessous (concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes)

On donne $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,68 \text{ V}$.



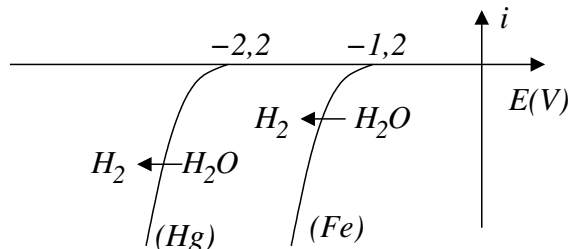
- Placer les espèces dans leurs domaines respectifs.
- Indiquer le potentiel associé à la frontière horizontale et le pH associé aux frontières verticales.
- Indiquer les pentes des deux autres segments.
- Quelles sont les espèces stables dans l'eau ?

Réponses : 1 : $pH = 3,9$; 2 : $pH = 8,6$; 3(b) : $E_{eq} = -1,72 \text{ V}$; 3(c) : $-0,06 \text{ V/pH}$, $-0,08 \text{ V/pH}$

Courbes intensité-potentiel

EC004. Surtension cathodique (*).

On donne, à $pH = 14$, les courbes de réduction cathodique de H_2O en H_2 sur le fer et le mercure. Le potentiel standard du couple H^+/H_2 est $E^\circ = 0,00 \text{ V}$.



Déterminer les surtensions cathodiques à vide de H_2 sur ces deux métaux.

Réponses : sur fer : $\eta_C(\text{Fe}) = -0,36 \text{ V}$; sur mercure : $\eta_C(\text{Hg}) = -1,36 \text{ V}$

EC041. Réactions concurrentes (**)

Plusieurs réactions électrochimiques peuvent être en compétition au niveau d'une même électrode. Le document ci-dessous représente l'allure des courbes $j(V)$ enregistrées avec une électrode de platine comme électrode de travail et, comme électrolyte :

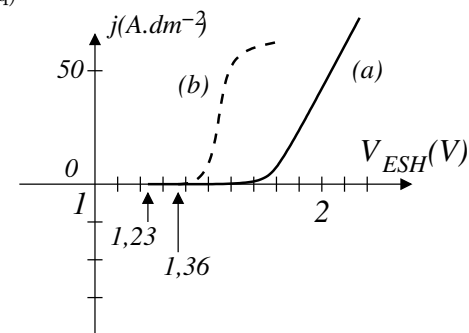
★ (a) une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

★ (b) une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Données :

$E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^-_{(aq)}) = 1,36 \text{ V}$

$E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{HSO}_4^-_{(aq)}) = 2,08 \text{ V}$

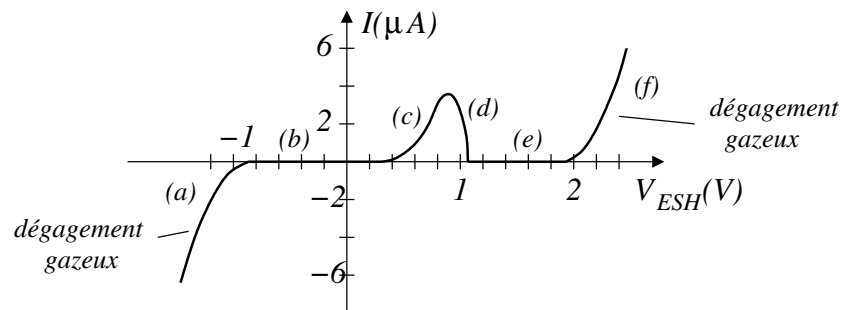


- Écrire les réactions anodiques observées selon les conditions expérimentales.
- Justifier l'absence de plateau pour la formation du dioxygène.
- Donner un ordre de grandeur des surtensions du dioxygène d'une part et du dichlore d'autre part sur le platine métal.
- Compléter la courbe $j(V)$ pour la solution aqueuse d'acide chlorhydrique quand V augmente jusqu'à 2 V .

Réponses : 1 : expérience (a) : réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène; expérience (b) : oxydation des ions chlorure en dichlore; 3 : oxydation de l'eau sur le platine, surtension de l'ordre de 4 dixièmes de volt

EC005. Courbe $I = f(V)$ pour une électrode de plomb (**).

Le graphique ci-dessous représente l'allure d'une courbe intensité-potentiel enregistrée avec une électrode de plomb comme électrode de travail et, comme électrolyte, une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($pH \approx 0$).



Données : les réactions de réduction de HSO_4^- et SO_4^{2-} ne sont pas observées.
 $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$;
 $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}) = 0,63 \text{ V}$

1. Écrire les réactions cathodiques et anodiques envisageables dans les conditions de l'expérience (électrode de plomb dans une solution aqueuse d'acide sulfurique).
2. Préciser, en justifiant, les réactions auxquelles correspondent vraisemblablement les différentes parties de la courbe.
3. En déduire que l'emploi de l'électrode de plomb comme anode inattaquable est rendu possible grâce à une passivation du métal dont on précisera la nature.
4. Donner un ordre de grandeur des surtensions de formation du dioxygène d'une part et du dihydrogène d'autre part, sur le plomb métal.

Réponses : 4 : $\eta_a^\circ \approx 0,7 \text{ V}$; 5 : $\eta_c^\circ \approx -0,8 \text{ V}$

Pour aller plus loin

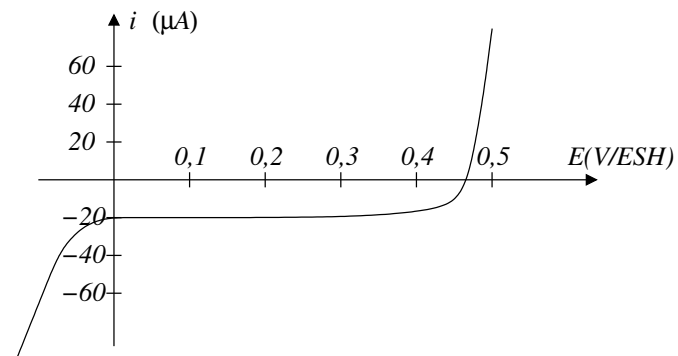
EC046. Dosage des ions cuivre (II) par potentiométrie (Banque PT 2016, *)**

Étude préliminaire :

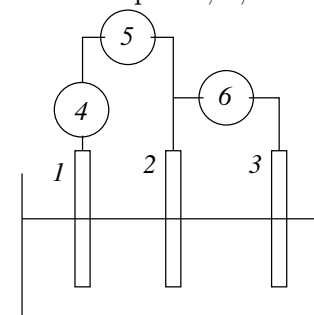
Données à 298 K :

$E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}^-_{3(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,54 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 1,23 \text{ V}$
 On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potentiel obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

- de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$) à la concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1. Pour le montage à trois électrodes représenté ci-dessous, indiquer :
 - le nom des électrodes 1, 2 et 3 ;
 - le nom des appareils électriques 4, 5, et 6.



2. Indiquer sur la courbe intensité-potentiel les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.
3. Pour l'électrode retenue de platine, préciser, en justifiant la réponse, si le couple $\text{I}^-_{3(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$ est rapide ou lent.
4. Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.
5. Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

Dosage potentiométrique :

La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20% de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

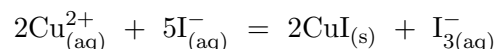
On se propose ici de vérifier la teneur en cuivre de la bouillie bordelaise grâce à un dosage iodométrique suivi par potentiométrie. Pour cela, on exploite le mode opératoire suivant :

Étape 1 : on dissout une masse $m = 15,9$ g de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{\text{firole}} = 1,00$ L par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$).

Étape 2 : on introduit dans un bécher :

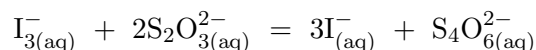
- un volume $V_s = 20,0$ mL de la solution (S) à doser ;
- un volume $V_{\text{eau}} = 30,0$ mL d'eau distillée ;
- un volume $V_{KI} = 50$ mL d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration $2,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les ions cuivre (II) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ réagissent alors avec les ions iodure $\text{I}_{(\text{aq})}^-$ en excès selon la réaction d'équation :

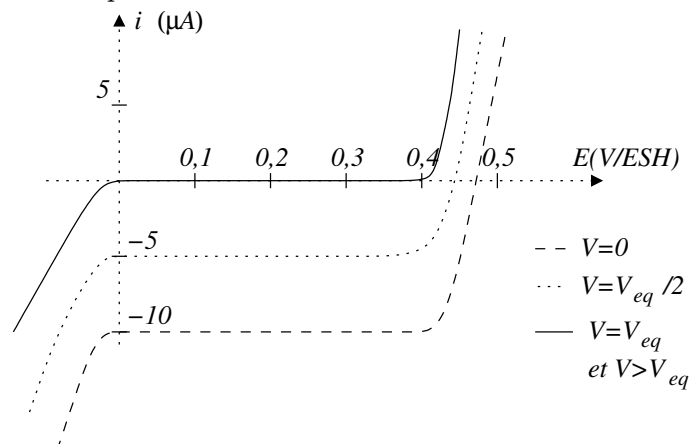


Étape 3 : on introduit dans le bécher deux électrodes de platine dans lesquelles on impose la circulation d'un courant très faible de l'ordre de $1 \mu\text{A}$. À l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction.

On titre alors les ions triiodure $\text{I}_{3(\text{aq})}^-$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}^{2-}$) de concentration $C = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potentiel représentées ci-après pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.



1. Pour $V = 0$ mL, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, représenter l'intensité du courant anodique i_a et l'intensité du courant cathodique i_c ; en déduire les équations des demi-réactions d'oxydoréduction intervenant à l'anode et à la cathode. Estimer alors une valeur approchée de $\Delta E_{V=0}$.
2. En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V<V_{\text{eq}}}$ et $\Delta E_{V>V_{\text{eq}}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

À partir de la courbe $\Delta E = f(V)$, on obtient un volume équivalent égal à $V_{\text{eq}} = 10,0$ mL

3. Déterminer le pourcentage massique w en cuivre et comparer à la valeur annoncée ($M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
4. Pour suivre le titrage rédox précédent, on aurait pu travailler à **courant nul**. On introduit dans le bécher une électrode au calomel saturé et une électrode de platine, la différence de potentiel ΔE entre ces deux électrodes est mesurée au cours du dosage, de façon à pouvoir tracer $\Delta E = f(V)$ où V est le volume de solution de thiosulfate de sodium versé.

Lorsqu'on effectue ce titrage, on observe qu'après l'équivalence la différence de potentiel mesurée n'est pas stable. Le relevé des mesures n'est possible qu'avant l'équivalence.

Expliquer.