

TD05 : Oxydoréduction sup, courbes intensité-potentiel**EC022. Potentiel d'électrode (**).**

— La demi-équation rédox s'écrit : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Ce qui donne pour la formule de Nernst et le potentiel d'électrode :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log(10) - \frac{8 \times 0,06}{5} \text{pH}$$

$$E = (1,52 - 0,096\text{pH}) \text{ V}$$

— La demi-équation rédox s'écrit : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$:

$$E = E^\circ + 0,03 \log([\text{Fe}^{2+}]) \Rightarrow E = -0,47 \text{ V}$$

— La demi-équation rédox s'écrit : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}_{(\text{s})}$.

$$E = E^\circ + 0,06 \log([\text{Ag}^+])$$

La concentration en ions Ag^+ est imposée par la présence du précipité. La valeur du produit de solubilité assure une réaction quasi-totale avec une concentration $[\text{S}^{2-}] = 0,095 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et :

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = K_s \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{S}^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-49,2}}{0,095}} = 8,1 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

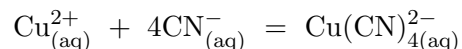
Et donc pour le potentiel :

$$E = 0,80 + 0,06 \times (-24) \Rightarrow E = -0,65 \text{ V}$$

— La demi-équation rédox s'écrit : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$

$$E = E^\circ + 0,03 \log([\text{Cu}^{2+}])$$

Les ions Cu^{2+} réagissent avec les ions cyanures pour former le complexe tétracoordiné :



La valeur de la constante d'équilibre assure une réaction quasi-totale, c'est à dire $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{CN}^-] \simeq 0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; grâce à la constante d'équilibre, on en déduit :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^4} \Rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{10^{-3}}{(0,096)^4 \times 10^{27,3}} = 5,9 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$E = -0,45 \text{ V}$$

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

1. Pour $\text{Cu}_{(\text{s})}$, n.o.(Cu)=0; pour Cu^{2+} , n.o.(Cu)=+II; pour $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, n.o.(Cu)=+II; pour Cu_2O , n.o.(Cu)=+I.

2. La frontière est définie par l'apparition du cuivre solide :

$$E_f = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cu}^{2+}]_f) = E^\circ - 0,06$$

Sur le graphique, on détermine $E_f = 0,28 \text{ V}$ d'où $E^\circ = 0,34 \text{ V}$.

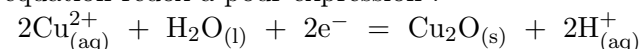
3. À l'apparition du précipité, la constante d'équilibre est définie et le cuivre est encore quasi-totalement en solution :

$$K_s = [\text{Cu}^{2+}]_f [\text{HO}^-]_f^2$$

Sur le graphique, on lit pour la frontière $\text{pH} = 5$, en conséquence :

$$K_s = 10^{-2} \times (10^{-9})^2 \Rightarrow K_s = 10^{-20}$$

4. La demi-équation rédox a pour expression :



Les ions H^+ étant situés à droite de l'équation, on en déduit

$$\text{pente} = +0,06 \text{ V/pH}$$

5. On observe la dismutation de l'oxyde de cuivre $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$ pour $\text{pH} < 3$.

6. Le cuivre solide a un domaine commun avec l'eau, **le cuivre est stable dans l'eau**.

7. Le cuivre solide et le dioxygène n'ont pas de domaine commun, d'un point de vue thermodynamique, le dioxygène de l'air doit attaquer le cuivre solide.

8. On parle de « **passivation** »

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

1. En présence du précipité, la constante d'équilibre est définie, on peut écrire $[\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_s$.

À l'apparition du premier grain de précipité $[\text{Al}^{3+}] = c_0$ (la quasi-totalité de l'aluminium est encore en solution) :

$$c_0[\text{HO}^-]^3 = 10^{-32,3} \text{ donc } [\text{HO}^-]^3 = 10^{-30,3}$$

On en déduit $[\text{HO}^-] = 10^{-10,1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 3,9$.

2. Tant que le précipité est encore présent, l'équilibre existe et on peut écrire :

$$K = \frac{[\text{AlO}_2^-]}{[\text{HO}^-]}$$

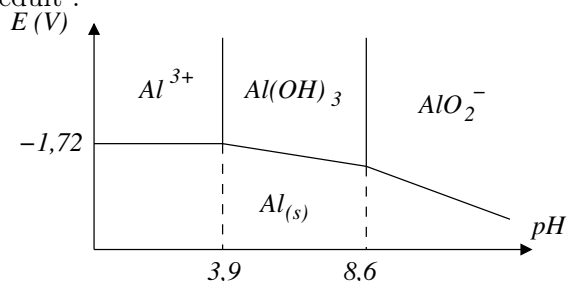
Lorsque le dernier grain de solide disparaît, tout l'aluminium est sous forme AlO_2^- , en conséquence :

$$K = \frac{c_0}{[\text{HO}^-]} \Rightarrow 10^{3,4} = \frac{10^{-2}}{[\text{HO}^-]}$$

On en déduit $[\text{HO}^-] = 10^{-5,4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 8,6$.

3. Diagramme potentiel-pH :

- (a) Au sein des espèces Al^{3+} , $Al(OH)_{3(s)}$, AlO_2^- , l'aluminium est au degré d'oxydation (III). Au sein de $Al_{(s)}$, le degré d'oxydation est égal à zéro. On en déduit :



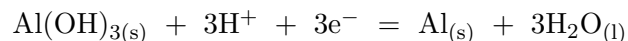
- (b) La frontière horizontale correspond au potentiel d'équilibre entre Al^{3+} et $Al_{(s)}$:

$$Al_{(aq)}^{3+} + 3e^- = Al_{(s)} \quad E_{eq} = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log [Al^{3+}] = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log c_0$$

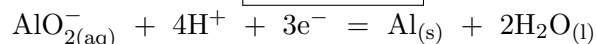
C'est à dire $E_{eq} = -1,72 \text{ V}$.

Les frontières verticales sont bien évidemment les frontières précédemment déterminées $pH = 3,9$ et $pH = 8,6$.

- (c) Pour déterminer les pentes des segments, il suffit d'écrire l'équation d'oxydoréduction associée.



pende : $-0,06 \times 3/3$ donc $-0,06 \text{ V/pH}$.



pende : $-0,06 \times 4/3$ donc $-0,08 \text{ V/pH}$.

- (d) On superpose le digramme de l'aluminium à celui de l'eau.

On constate que seul l'aluminium solide n'est pas stable dans l'eau et va être attaqué par une solution aqueuse. Cependant, **pour les pH intermédiaires**, l'aluminium se corrode avec formation d'un précipité qui va le protéger, il y a **passivation**.

EC004. Surtension cathodique (*).

La demi-équation s'écrit : $2H_{(aq)}^+ + 2e^- = H_{2(g)}$ et pour la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log ([H^+]^2) \quad \text{donc} \quad E = -0,06 \text{ pH}$$

C'est à dire pour le potentiel d'équilibre à $pH = 14$: $E_{eq} = -0,84 \text{ V}$

Pour un système rapide, le courant cathodique apparaîtrait pour tout potentiel inférieur à ce potentiel d'équilibre.

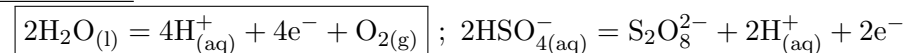
On observe l'apparition d'un courant cathodique pour un potentiel d'électrode égal à $E = -1,2 \text{ V}$ sur le fer et $E = -2,2 \text{ V}$ sur mercure amalgamé.

Pour observer le passage d'un courant, les surtensions à vide à imposer valent donc :

★ sur électrode de fer : $\eta_C^\circ(Fe) = -0,36 \text{ V}$; sur mercure : $\eta_C^\circ(Hg) = -1,36 \text{ V}$.

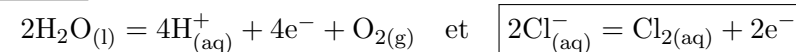
EC041. Réactions concurrentes (**)

1. Expérience (a) : réactions possibles à l'anode :



Compte tenu des valeurs des potentiels standard, **on observe la réaction d'oxydation de l'eau en dioxygène**.

Expérience (b) : réactions possibles à l'anode :



On constate une réaction rapide qui se produit pour $E > 1,36 \text{ V}$. L'électrode étant identique pour les deux expériences, il ne peut s'agir de la réaction d'oxydation de l'eau qui nécessite une surtension de plusieurs dixièmes de volt.

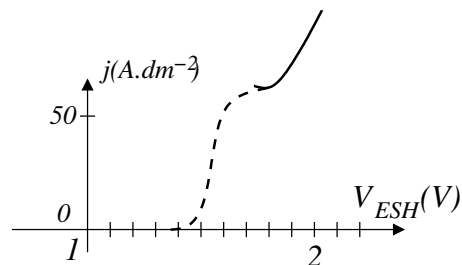
On observe donc **l'oxydation des ions chlorure en dichlore**.

2. **L'eau est le solvant**, il n'y a pas de limite due à la diffusion du composé vers l'électrode.

3. L'oxydation des ions chlorure sur le platine est un système rapide, la surtension est quasi-nulle.

Pour l'oxydation de l'eau sur le platine, la surtension est de l'ordre de 4 dixièmes de volt.

4. Pour $E > 1,7 \text{ V}$, on observe l'oxydation simultanée des ions chlorure et de l'eau au niveau de l'anode de platine, le courant résultant étant égal à la somme des courants dus à chacune des réactions.



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

1. En tant qu'anode, l'électrode de plomb peut être le siège de trois réactions :

- * $\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ avec $E^\circ = -0,13 \text{ V}$
- * $\text{Pb}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 4e^-$ avec $E^\circ = 0,63 \text{ V}$
- * $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^-$ avec $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

L'oxydation du dihydrogène ne peut pas être observée car ce composé n'est pas présent.

En tant que cathode, l'électrode de plomb peut être le siège d'une réaction :

- * $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ avec $E^\circ = 0 \text{ V}$

La réduction des ions plomb ou de l'oxyde de plomb n'a pas à être considérée car ces espèces ne sont pas présentes dans les conditions de l'expérience.

2. Analyse de la courbe :

- * Partie a : $2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- = \text{H}_{2(g)}$ associée au dégagement gazeux.
- * Partie b : blocage cinétique de la réaction précédente : présence d'une surtension cathodique pour le dégagement de H_2 sur le métal plomb.
- * Partie c : oxydation du plomb selon : $\text{Pb}_{(s)} = \text{Pb}_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ (la réaction débute pour un potentiel inférieur au potentiel standard du couple PbO_2/Pb).
- * Partie d : début de la réaction : $\text{Pb}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{PbO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 4e^-$ ce qui se traduit par la formation d'une couche d'oxyde sur l'électrode de plomb.
- * Partie e : l'électrode de plomb est protégée par le film d'oxyde de plomb, le plomb ne s'oxyde plus.
- * Partie f : oxydation de l'eau en dioxygène.

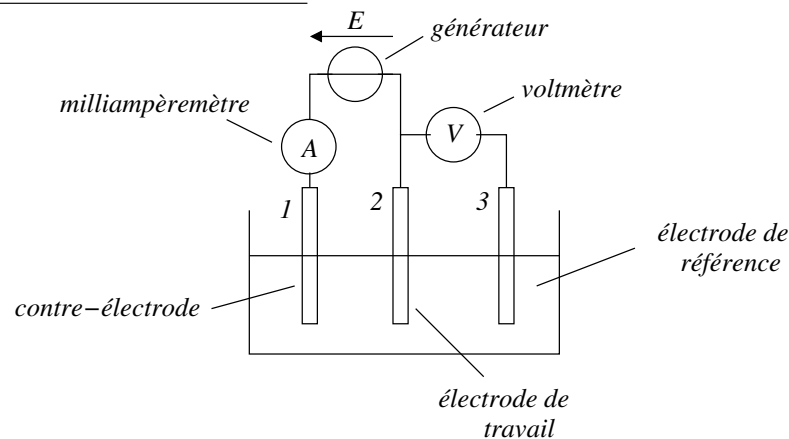
3. **La couche d'oxyde de plomb créée protège l'électrode de plomb** qui n'est alors plus attaquée pour $E > 1 \text{ V}$.

4. Le dioxygène apparaît pour $E \geq 1,9 \text{ V}$ pour potentiel standard $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ ce qui correspond à une surtension anodique à vide $\eta_a^\circ \simeq 0,7 \text{ V}$.

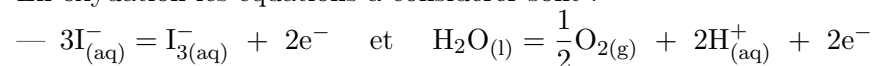
Le dihydrogène apparaît pour $E \leq -0,8 \text{ V}$ alors que le potentiel standard du couple vaut $E^\circ = 0 \text{ V}$ ce qui correspond à une surtension cathodique à vide $\eta_c^\circ \simeq -0,8 \text{ V}$.

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

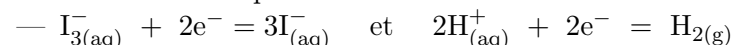
1. Montage à trois électrodes :



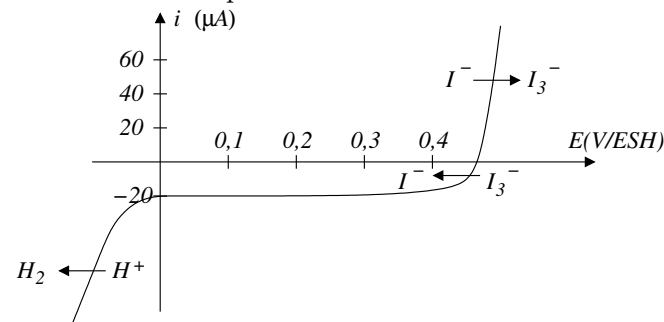
2. En oxydation les équations à considérer sont :



En réduction les équations à considérer sont :



Compte-tenu des potentiels standard, on peut alors associer les réactions suivantes aux différentes parties de la courbe :



3. Il n'y a pas de palier d'intensité nulle, le couple $\text{I}_{3(aq)}^-/\text{I}_{(aq)}^-$ est **rapide**.

4. Le palier en réduction est un palier de **diffusion**. Le palier en oxydation

n'est pas observé car la concentration en ion iodure est très supérieure à celle en triiodure.

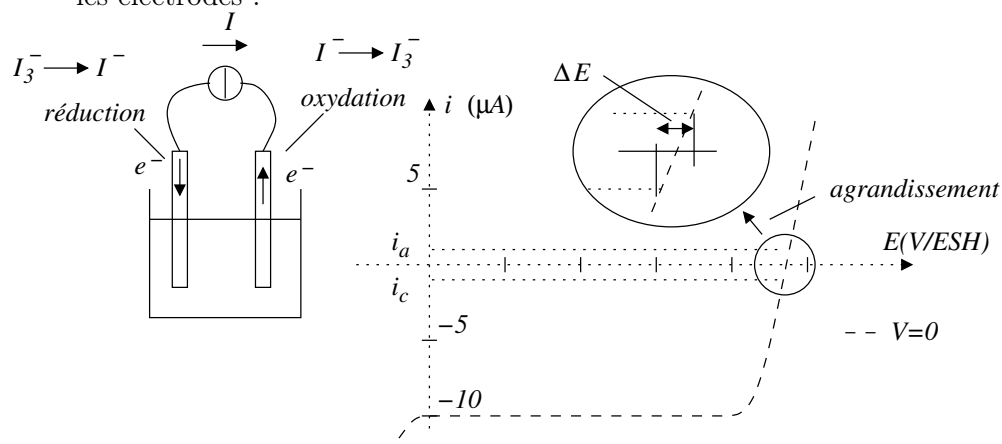
5. À courant nul, pour ce couple rapide, le potentiel d'électrode est donné par la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + 0,03 \log \left(\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3} \right) = 0,54 + 0,03 \log (10^{-2}) \Rightarrow \boxed{E = 0,48 \text{ V}}$$

Le résultat est cohérent avec la courbe.

Dosage potentiométrique :

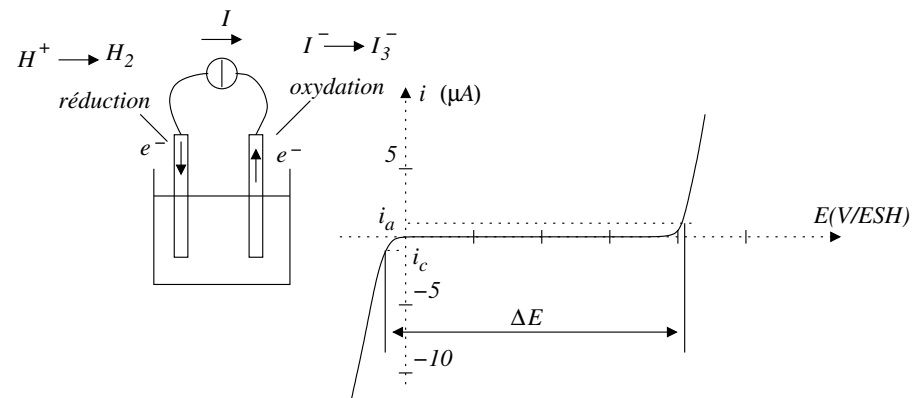
1. Les ions iodure ayant été versés en excès, les espèces électro-actives présentes en début de dosage sont $I_{3(aq)}^-$, $I_{(aq)}^-$ et H_2O . La courbe intensité potentiel est similaire à celle présentée initialement. Les courants anodique et cathodique devant être opposés, cela impose une très faible différence de potentiel entre les électrodes :



Pour ce système rapide, la différence de potentiel est « très faible », sans doute quelques centièmes de volt.

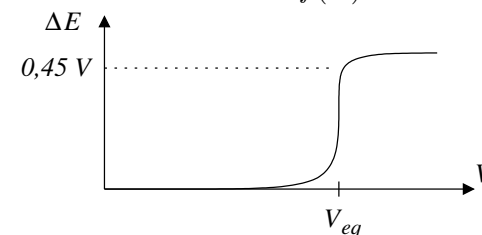
2. Avant l'équivalence, le raisonnement est identique, la courbe intensité-potentiel similaire, si ce n'est un palier de diffusion qui apparaît pour une plus faible valeur absolue du courant cathodique (la concentration en $I_{3(aq)}^-$ diminue) et un potentiel à courant nul légèrement plus faible (Cf. formule de Nernst). La différence de potentiel est toujours « très faible ».

Au-delà de l'équivalence, l'espèce $I_{3(aq)}^-$ a disparu et il faut maintenant considérer la réduction de H^+ en H_2 .



$i_a = -i_c$ impose une différence de potentiel de l'ordre de $\boxed{\Delta E \simeq 0,45 \text{ V}}$.

On peut alors tracer la courbe $\Delta E = f(V)$:



3. D'après l'équation de dosage, le nombre de moles d'ions thiosulfate versés à l'équivalence est égale à deux fois le nombre de moles de triiodure initialement présent. Ce nombre de moles est égal à la moitié du nombre de moles de Cu^{2+} d'après l'équation de l'étape 2. Seulement 20 mL de la fiole de 1,0 L ont été utilisés pour le dosage, il faut donc de plus multiplier par un facteur 50 :

$$m_{Cu} = 50 \times 2n_{I_3^-} \times M_{Cu} = 50 \times n_{S_2O_3^{2-}} \times M_{Cu} = 50 \times CV_E \times M_{Cu}$$

Application numérique :

$$w = \frac{50 \times 0,10 \times 10 \times 10^{-3} \times 63,5}{15,9} \Rightarrow \boxed{w = 20\%}$$

La valeur obtenue est en accord avec la valeur annoncée.

4. À courant nul, le potentiel d'électrode du couple I_3^-/I^- est clairement défini tant que les deux espèces sont présentes (couple rapide), il s'agit de l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses.

En revanche, après l'équivalence, du fait de la disparition de I_3^- , la courbe intensité-potentiel présente un palier à courant nul, la valeur du potentiel n'est donc pas clairement défini et la potentiel va fluctuer empêchant d'opérer une mesure du volume versé à l'équivalence.