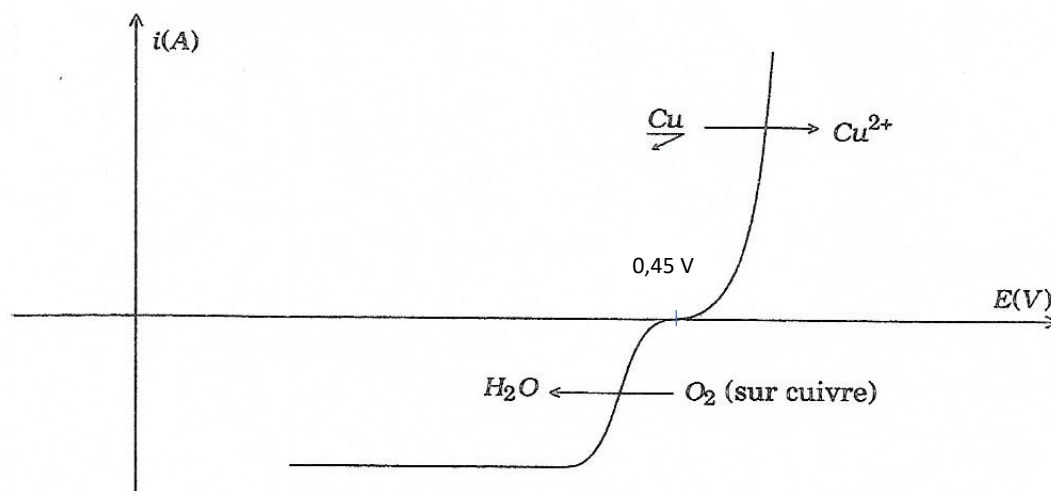


TD CHIMIE 2 - Courbes $i(E)$

EXERCICE 1 : Couple du cuivre

- On donne $\log(\beta_4) = 12,6$ et $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$; déterminer le potentiel apparent du couple $\text{Cu(IV)}/\text{Cu}_{(s)}$ en milieu ammoniacal. En déduire que le cuivre est plus réducteur en milieu ammoniacal que dans l'eau pure.
- Interpréter les courbes $i(E)$ des systèmes $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$ et $\text{O}_{2(d)}/\text{H}_2\text{O}$ données ci-dessous. Le cuivre est-il oxydé par l'oxygène dissous dans l'eau pure ?



- Qu'en est-il maintenant si l'on ajoute de l'ammoniac en quantité suffisante ?

EXERCICE 2 : Couple de l'iode (ENGEES BCPST 2016 Extrait)

Données à 298 K :

$$E^\circ(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ V}$$

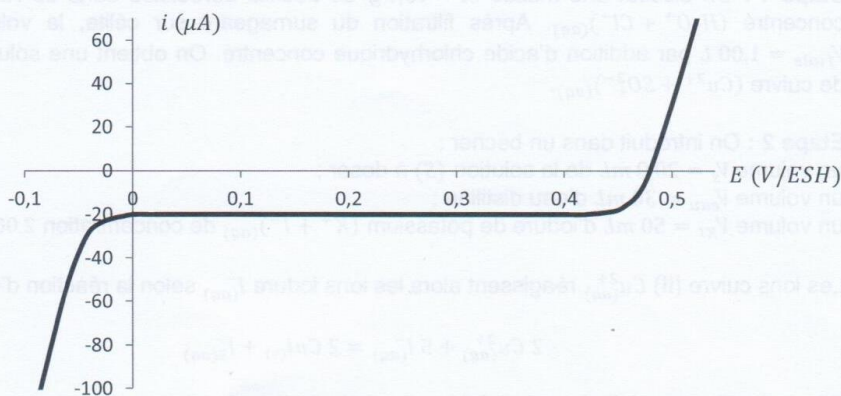
$$E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V} \quad E^\circ(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1,23 \text{ V}$$

$$\alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

On donne ci-dessous l'allure de la courbe intensité-potential obtenue à l'aide d'un montage à trois électrodes plongeant dans une solution acidifiée contenant :

de l'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$;

du triiodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Reproduire l'allure de la courbe intensité-potential. Indiquer sur celle-ci les équations des demi-réactions d'oxydoréduction dans le sens où elles se produisent.

Préciser – en justifiant brièvement la réponse – si le couple $I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-$ est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

Retrouver par le calcul le potentiel à courant nul de l'électrode de platine.

EXERCICE 3 : Dosage des ions cuivriques dans la bouillie bordelaise (ENGEES BCPST 2016 Extrait)

Donnée :

Masse molaire du cuivre : $M_{Cu} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$

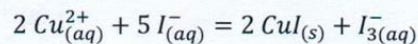
La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20% de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

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 :

Etape 1 : On dissout une masse $m = 15,9 \text{ g}$ de bouillie bordelaise dans de l'acide chlorhydrique concentré ($H_3O^+ + Cl^-$)_(aq). Après filtration du surnageant sur célite, le volume est ajusté à $V_{fiole} = 1,00 \text{ L}$ par addition d'acide chlorhydrique concentré. On obtient une solution (S) de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$)_(aq).

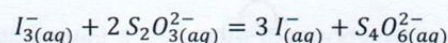
Etape 2 : On introduit dans un bécher :
un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
un volume $V_{eau} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les ions cuivre (II) $Cu_{(aq)}^{2+}$ réagissent alors les ions iodure $I_{(aq)}^-$ selon la réaction d'équation :



Etape 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 $1 \mu A$. A l'une des électrodes se produit une oxydation, à l'autre une réduction.

On titre alors les ions triiodure $I_{3(aq)}^-$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$)_(aq) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potential représentées **en annexe** 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 $V_{\acute{e}q}$ le volume équivalent.

Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potential, représenter en annexe 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 $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$.

En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V \leq V_{\acute{e}q}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{\acute{e}q}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$.

A partir de la courbe $\Delta E = f(V)$, on obtient un volume équivalent $V_{\acute{e}q} = 10,0 \text{ mL}$.

Déterminer le pourcentage massique w en cuivre dans la bouillie bordelaise et confronter le résultat à l'indication de l'étiquette (donnée : $\frac{63,5}{15,9} \approx 4,00$).

ANNEXE

