

EXERCICE 1 : Analyse de courbes (d'après CCP PSI)

A. Réduction du lithium et du sodium par l'eau

On donne les potentiels standards des différents couples mis en jeu :

- $E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71 \text{ V}$;
- $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$
- $E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

Les courbes ci-dessous (figure 1) représentent les courbes intensité/potential, à $\text{pH} = 7$, pour des concentrations de Li^+ et de Na^+ de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, des systèmes électrochimiques étudiés.

1. Calculer pour chacune de ces courbes le potentiel de Nernst correspondant (noté $E_{N,i}$). Les pressions partielles des gaz seront conventionnellement prises égales à 1 bar.
2. Identifier les systèmes lents et les systèmes rapides.
3. Pourquoi aucune de ces courbes ne présente-t-elle de palier ?
4. Le sodium est-il oxydé par l'eau ? Et le lithium ?

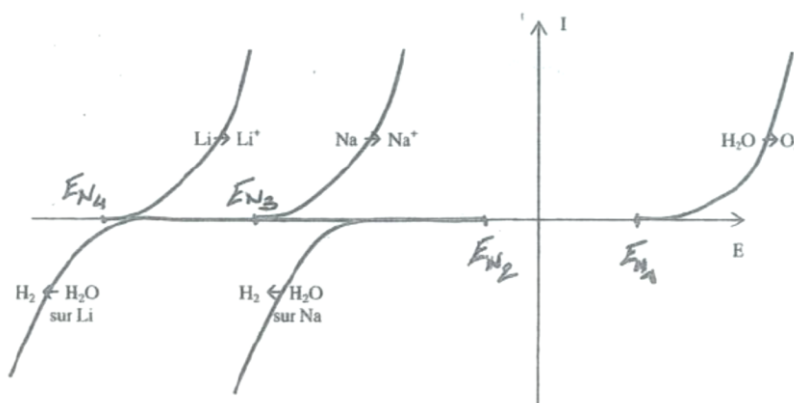


Figure 1

B. Amalgame de cuivre

La réduction sur une cathode de mercure (Hg) des ions Cu^{2+} donne un alliage Cu/Hg appelé amalgame.

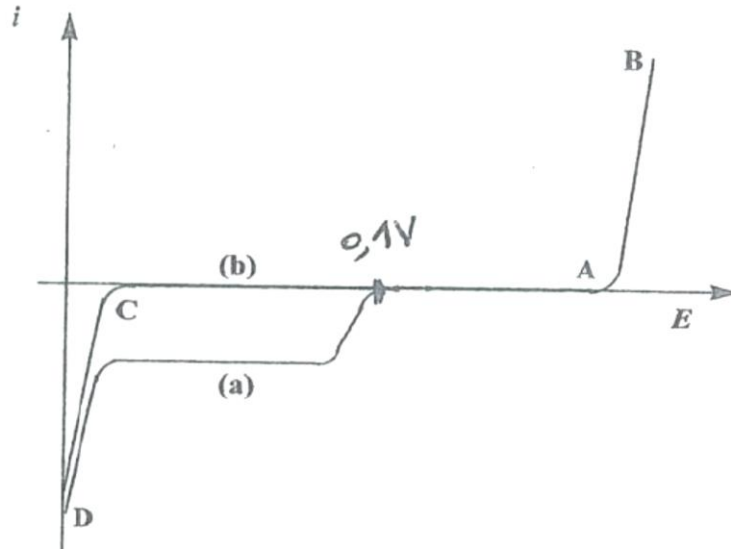
La figure 2 donne les courbes intensité-potential, sur Hg, pour :

- une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acide sulfurique à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ - **courbe (a)** ;
- Une solution d'acide sulfurique à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ - **courbe (b)** ;

Les ions sulfates n'ont pas d'activité électrochimique.

L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

- Courbe (b) :** Quelle est la réaction responsable du courant observé entre A et B ? entre C et D ?
- Courbe (a) :** Expliquer la différence avec la courbe (b). Quelle est l'origine du palier observé ?
- On donne $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; en vous servant du potentiel lu sur la courbe, $E = 0,1 \text{ V}$, donner la valeur de la surtension cathodique du système Cu^{2+}/Cu sur mercure.



EXERCICE 2 : Dosage de la bouillie bordelaise (d'après ENGEES 2016)

Question préliminaire

Données à 298 K :

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

$$E^\circ(\text{I}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}_{(\text{aq})}^-) = 0,54 \text{ V}$$

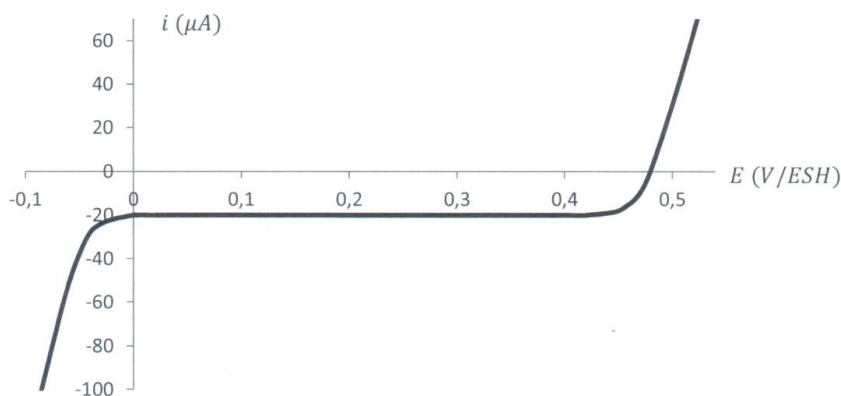
$$E^\circ(\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 1,23 \text{ V}$$

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

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 $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Donner le schéma de principe d'un montage à trois électrodes en expliquant son fonctionnement.

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 $\text{I}_{3(\text{aq})}^-/\text{I}_{(\text{aq})}^-$ est rapide ou lent sur l'électrode de travail choisie (électrode de platine).

Nommer le phénomène physique responsable du palier observé.

Expliquer ce phénomène et indiquer pourquoi on ne l'observe pas sur la branche anodique.

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

Le dosage

Donnée $M_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$

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).

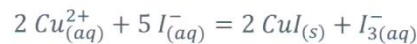
Etape 2 : On introduit dans un bécher :

un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;

un volume $V_{eau} = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;

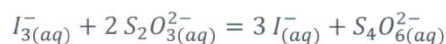
un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$)_(aq) de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

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_{eq} 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 $\Delta E_{V < V_{\text{eq}}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{\text{eq}}}$ et tracer l'allure de la courbe $\Delta E = f(V)$. Conclure sur le repérage de l'équivalence.

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

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

