

**DM9 – Oxydoréduction dont courbes
courant-potentiel
(pour s'entraîner d'ici le DS du 13 janvier)**

1 – Le cuivre : affinage, corrosion en milieu ammoniacal et complexes Cu(II)-oligopeptide (X-ESPCI)

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé par l'être humain, étant donné que des objets en cuivre datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvés. Traditionnellement, on situe l'âge du cuivre au Chalcolithique, c'est-à-dire entre 2300 et 1800 av. J.-C. Dans l'Antiquité, le cuivre était principalement extrait dans l'île de Chypre. Le « métal de Chypre » était nommé cyprium, puis cuprum. C'est là l'origine du mot cuivre.

Données sur l'élément cuivre

$$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Constantes d'équilibre (T = 298 K)

$$pK_a (\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) < 0 \text{ et } pK_a (\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$$

$$pK_a \text{ de Gly} : 2,30 \text{ et } 9,60$$

$$pK_s (\text{Cu}(\text{OH})_2) = 20$$

$$pK_s (\text{CuS}) = 36$$

$$pK_d (\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 12$$

Données électrochimiques

$$\frac{2,3RT}{\mathcal{F}} \approx 0,06 \text{ V}$$

$$1 \mathcal{F} = 96485 \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V (couple rapide sur Cu)}$$

$$E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V (couple rapide sur Ag)}$$

$$E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V (couple rapide sur Zn)}$$

Potentiel de la réduction de l'oxygène dissous sur électrode de Cu vers + 0,25 V

Potentiel de l'oxydation du Cu en milieu ammoniacal vers + 0,07 V

Conductivités ioniques limites dans l'eau à 298 K

$$\lambda^\circ(\text{H}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda^\circ(\text{OH}^-) = 19,8 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda^\circ(\text{SO}_4^{2-}) = 8,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\lambda^\circ(\text{HSO}_4^-) = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}; \lambda^\circ(\text{Cu})^{2+} = 5,7 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Notations :

$^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \equiv \text{TétraGly}^\pm$ qui pourra aussi être noté LH;

$^- \text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+ \equiv \text{Gly}^\pm$ pouvant également être noté LH.

On rappelle que l'intensité par unité de surface d'électrode (la densité de courant) est proportionnelle à la vitesse des réactions électrochimiques mises en jeu et que, par convention, elle est positive pour les réactions d'oxydation se produisant à l'anode et négative pour les réactions de réduction se produisant à la cathode.

On rappelle également que, dans le cas du tracé de courbes courant-potentiel au niveau d'une électrode indicatrice, l'échange d'électrons n'affecte les concentrations des espèces en solution qu'au voisinage immédiat de l'électrode, de telle sorte que les concentrations en solution restent globalement constantes et égales aux concentrations introduites. C'est à cette condition que les tracés peuvent être utilisés à des fins de prévision des phénomènes d'électrolyse ou de corrosion.

Un palier ou vague de diffusion est observé lors de l'utilisation d'une électrode tournante (régime stationnaire), ou en agitant le milieu de manière homogène avec un barreau aimanté (régime pseudo-stationnaire). Dans ce cas, la hauteur du palier est directement proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce qui s'oxyde ou se réduit à l'électrode, à la surface de l'électrode et au nombre d'électrons échangés.

1. Affinage du cuivre – Électrolyse à anode soluble

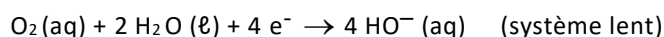
La purification des métaux par électrolyse peut être réalisée au moyen du procédé à anode soluble. Dans le cas présent, l'anode est constituée de cuivre impur. La cathode est initialement formée de feuilles minces de cuivre raffiné. La solution électrolytique est constituée de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$) et d'acide sulfurique H_2SO_4 .

1. Réaliser un schéma du montage d'électrolyse en prenant soin d'indiquer :
 - le sens du courant dans le circuit électrique,
 - le sens de déplacement des électrons dans les conducteurs électroniques,
 - le sens de déplacement de l'ion cuivre(II) dans la solution électrolytique.
2. En considérant que les principales espèces chimiques présentes dans l'anode à purifier sont, outre le cuivre, le zinc et l'argent, écrire les équations des réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler aux électrodes. Écrire l'équation de la réaction modélisant un fonctionnement idéal de l'électrolyseur.
3. Justifier l'appellation « électrolyse à anode soluble ».
4. Expliquer pourquoi de l'acide sulfurique est utilisé pour acidifier le bain électrolytique de sulfate de cuivre.
5. Tracer qualitativement l'allure de la courbe courant-potentiel relative au couple Cu^{2+}/Cu sur électrode de cuivre en supposant le système rapide. Commenter la tension appliquée (0,40 V) aux bornes de la cellule d'électrolyse en lien avec la vitesse de déposition du cuivre sur la cathode.
6. En supposant que l'électrolyse est menée à courant imposé constant, déterminer l'expression de l'intensité de courant à appliquer pour dissoudre, en 30 jours, une anode de masse m présentant une teneur en cuivre de 98 %. Calculer l'intensité pour une masse $m = 350$ kg.
7. À l'aide d'un tracé de courbes courant-potentiel, expliquer le principe de purification du cuivre à l'anode sachant que l'argent est moins facile à oxyder que le zinc. Indiquer le devenir des deux impuretés envisagées.
8. Proposer une construction graphique pour illustrer le choix de la tension optimale d'électrolyse. Justifier ce choix.
9. Justifier que la présence d'impuretés dans l'anode entraîne une variation de la concentration de l'ion cuivre(II) dans la solution électrolytique au cours de l'électrolyse.

2. Corrosion du cuivre en milieu ammoniacal

L'expérience étudiée consiste à immerger une électrode de cuivre, à 25°C et sous pression atmosphérique, dans une phase aqueuse contenant du dioxygène dissous à la concentration $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette phase aqueuse peut contenir ou non de l'ammoniac NH_3 .

Le milieu est neutre (sans ammoniac) ou légèrement basique (avec ammoniac). La réduction du dioxygène dissous est modélisée par la réaction électrochimique suivante :



10. En admettant que la corrosion est considérée effective quand la concentration du cuivre(II) dépasse la valeur seuil de $1 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer le pH de début de précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ en l'absence d'ammoniac d'une part, et en présence d'ammoniac d'autre part. Pour l'application numérique, prendre $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
11. Écrire la réaction modélisant l'oxydation anodique d'une électrode de cuivre plongeant dans une solution neutre, et celle modélisant son oxydation dans une solution contenant de l'ammoniac.
12. Calculer le potentiel standard apparent¹ du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ en milieu tel que $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'oxydation du cuivre et la réduction de dioxygène dissous ne deviennent notables que dans les conditions suivantes :

- la réduction du dioxygène dissous sur électrode de cuivre devient notable à un potentiel de 0,25 V par rapport à l'ESH que le milieu contienne ou ne contienne pas d'ammoniac,
- l'oxydation du cuivre devient notable à environ 0,34 V en l'absence d'ammoniac, mais à 0,07 V en milieu ammoniacal (concentration $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

On suppose que les coefficients de diffusion des ions Cu^{2+} et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ sont du même ordre de grandeur.

13. Tracer sur une même figure l'allure des courbes courant-potentiel pour l'oxydation du cuivre en phase aqueuse neutre, pour l'oxydation du cuivre en milieu ammoniacal ($[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et pour la réduction du dioxygène dissous. Justifier que l'une des deux courbes relatives à l'oxydation du cuivre présente un palier de diffusion.
14. Montrer que le dioxygène dissous ne peut oxyder le cuivre qu'en milieu ammoniacal.
15. Écrire l'équation de la réaction chimique modélisant l'oxydation du cuivre par le dioxygène en milieu ammoniacal où $[\text{NH}_3] = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et indiquer le facteur qui limite la vitesse de cette transformation à température et pression constantes.

3. Étude spectrophotométrique de la complexation de l'ion cuivre(II) par des polypeptides

Le rôle important de l'ion cuivre(II) dans les systèmes biologiques a été à l'origine de nombreuses études portant sur des complexes formés entre des oligopeptides et ce cation. Ces études ont apporté une contribution significative à la compréhension du comportement de protéines intégrant un cation cuivre(II). Les oligoglycines (diglycine, triglycine, tétraglycine, etc.) sont d'excellents modèles de fragments de protéine permettant de mimer un enchaînement d'acides aminés de la protéine.

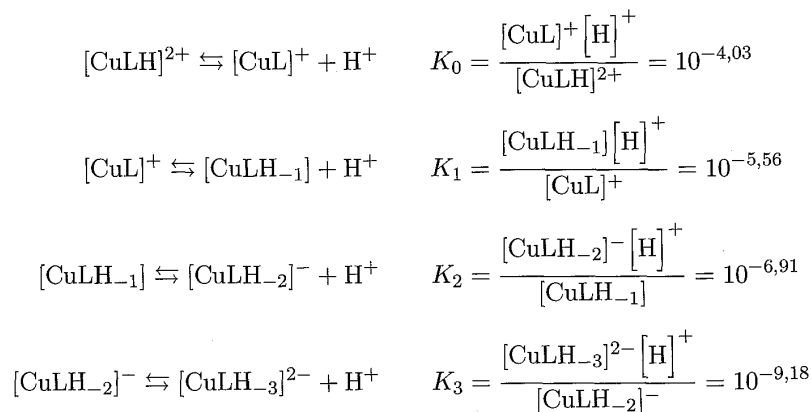
La complexation de l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ avec des oligopeptides dans la solution aqueuse peut être suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible. Ce type de mesures permet de déterminer les modes de coordination de l'oligopeptide à différentes valeurs de pH.

Les oligopeptides contiennent plusieurs sites coordinants susceptibles de se lier au cation Cu^{2+} : l'atome d'azote N-terminal de l'amine ($-\text{NH}_2$), le groupe carboxylate ($-\text{CO}_2^-$), l'atome d'oxygène de l'amide ($-\text{CON}$) ou l'atome d'azote de l'amide déprotoné (N^-).

L'oligopeptide « tétraglycine », noté TétraGly ou LH forme avec l'ion Cu^{2+} , divers complexes dont le nombre d'atomes d'hydrogène dépend du pH du milieu. Par exemple, le complexe $[\text{CuL}]^+$ est formé à partir de l'ion Cu^{2+} et de la base conjuguée L^- de la tétraglycine TétraGly LH. Les complexes $[\text{CuHL}]^{2+}$, $[\text{CuLH}_{-1}]$, $[\text{CuLH}_{-2}]^-$ et $[\text{CuLH}_{-3}]^{2-}$ constituent des espèces protonées et déprotonées du complexe $[\text{CuL}]^+$.

Les valeurs à 25 °C des constantes d'acidité K_a du polypeptide complexé au cuivre ainsi que les expressions des quotients réactionnels associés sont répertoriées ci-après avec omission de la concentration standard C° .

¹ Il s'agit ici de la valeur du potentiel d'électrode déterminée par la relation de Nernst lorsque toutes les activités sont unitaires sauf celle de l'ammoniac.



Les couleurs des solutions aqueuses des complexes formés entre l'ion cuivre(II) et la tétrಾಗlycine changent en fonction du pH de la solution.

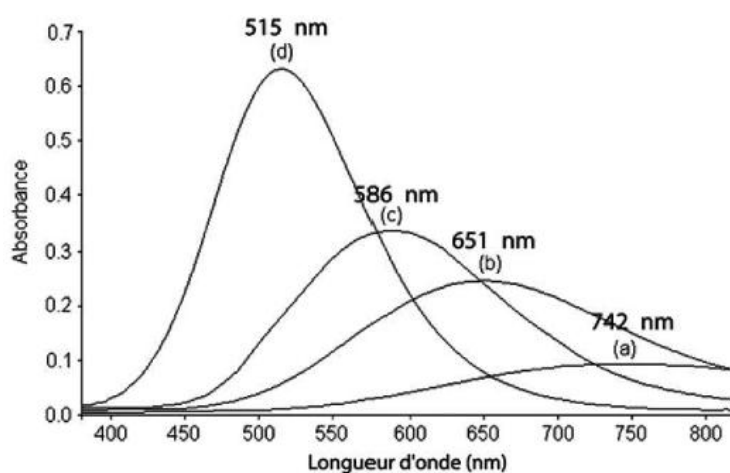


Figure 1 – Spectres d'absorption UV-visible en milieu aqueux pour le système Cu(II)-TétraGly enregistrés à différents pH en présence d'une quantité équimolaire d'ions Cu(II) et de TétraGly ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- (a) pH = 5,4 ; spectre de $[\text{CuL}]^+$ (b) pH = 6,4 ; spectre de $[\text{CuLH}_{-1}]$
(c) pH = 8,0 ; spectre de $[\text{CuLH}_{-2}]^-$ (d) pH = 11,0 ; spectre de $[\text{CuLH}_{-3}]^{2-}$

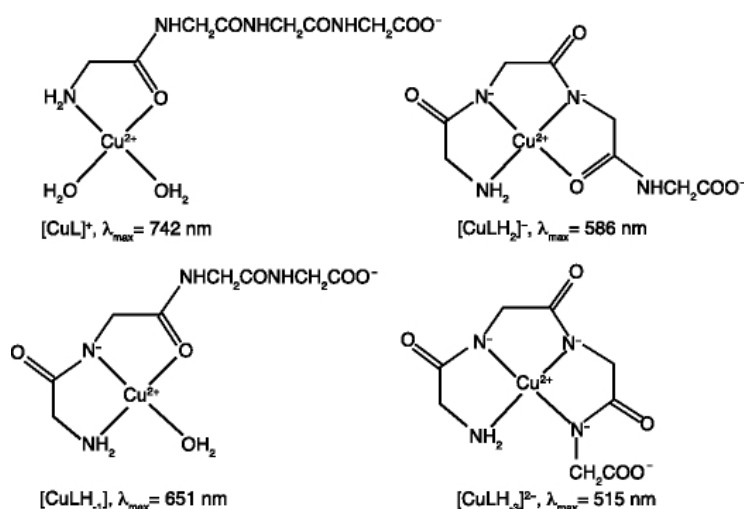


Figure 2 – Représentation des complexes prépondérants aux différents valeurs de pH de l'étude. Les deux ligands H_2O , faiblement coordonnées en position axiale, sont omis pour plus de clarté.

16. Dédurre, à partir des spectres d'absorption (figure 1), en justifiant la réponse, l'évolution de la couleur d'une solution élaborée en apportant, en même quantité, l'ion Cu(II) et la tétrಾಗlycine ($c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) lorsque l'on élève le pH du milieu.
17. Placer sur une échelle de pH, les zones de prédominance de chacune de ces espèces acido-basiques impliquant un complexe cuivre-TétraGly.
18. Déterminer la valeur du pH d'une solution du complexe $[\text{CuLH}]^{2+}$ de concentration $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
19. En déduire l'allure de la courbe de suivi pH-métrique d'un titrage par une soude décimolaire d'une solution du complexe $[\text{CuLH}]^{2+}$ de concentration $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Interprétation des propriétés électrochimiques du complexe Cu(II)/tétrಾಗlycine

L'enregistrement de courbes courant-potential sur électrode de cuivre immergée dans une solution aqueuse élaborée en apportant en même quantité l'ion cuivre(II) et l'oligopeptide TétraGly ($c = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) conduit aux tracés de la figure 3.

Ces courbes présentent un ou deux paliers de diffusion. Les processus d'oxydation enregistrés correspondent au couple Cu(III)/Cu(II) sachant que l'oligopeptide, complexé ou non, est supposé électroinactif. La présence d'une ou deux vagues d'oxydation successives est liée à la présence d'un seul ou des deux complexes $[\text{CuLH}_3]^{2+}$ et $[\text{CuLH}_2]^-$.

On admettra que l'échange de proton est lent devant la durée d'enregistrement d'une courbe courant-potential compte-tenu de la réorganisation du ligand qu'il induit autour du centre métallique.

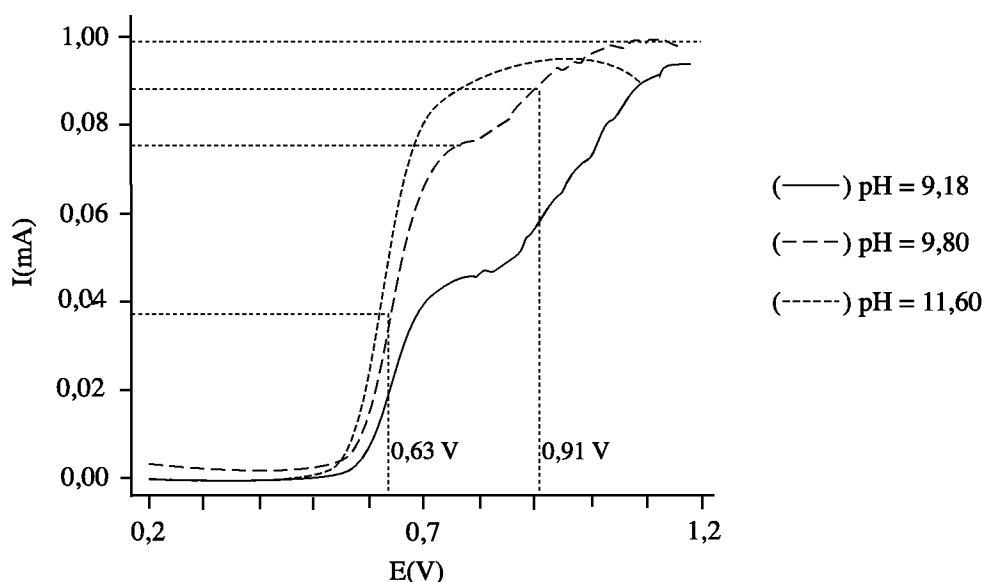


Figure 3 – Voltamogramme en régime de diffusion stationnaire d'un mélange équimolaire Cu(II)/TétraGly ($c = 100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$)

20. Proposer une explication à l'absence de la seconde vague d'oxydation aux valeurs élevées de pH.
21. À l'aide des courbes intensité-potential présentées sur la figure 3, déterminer la valeur d'une constante d'acidité. Présenter la démarche et les hypothèses mises en œuvre.

2 – Dosage du cuivre dans la bouillie bordelaise (d'après CAPES)

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

Masses molaires (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

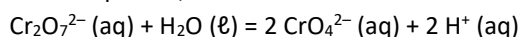
Ca	C	O	H	Ca(OH) ₂	Cu	Ni	CuSO ₄ , 5H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇
40,0	12,0	16,0	1,0	74,0	63,5	58,7	249,5	294,0

Constantes d'acidité K_a

Acide éthanoïque / Ion éthanate

$$pK_a = 4,8$$

Ion dichromate / Ion chromate



$$K = 10^{-14,7}$$

Couples de l'acide éthylènediaminetétraacétique H₄Y

$$pK_{a1} = 2,0 ; pK_{a2} = 2,7 ; pK_{a3} = 6,2 ; pK_{a4} = 10,7$$

Produits de solubilité à 298K

	Ca(OH) ₂	Cu(OH) ₂	CaSO ₄	BaSO ₄	BaCrO ₄	CuI
pK_s	5,3	18,6	4,6	10,0	9,9	12,0

Constantes de formation globales β à 298 K

$$\log \beta(\text{CuY}^{2-}) = 18,8$$

$$\log \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,7$$

$$\log \beta(\text{HgY}^{2-}) = 21,8$$

Conductivités équivalentes limites ioniques à 298 K

Ion	$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	Cl^-	NO_3^-	$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	H_3O^+
$\lambda_i^\circ (\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	54,0	80,0	59,5	76,3	71,4	63,6	349,8

Potentiels standard de couples oxydant/réducteur à 298 K :

Couple	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$	$\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{aq})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{CuI}(\text{aq})$
$E^\circ(\text{V})$	1,96	1,23	0,96	0,88

Couple	$\text{Hg}^{2+}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)$	$\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{aq})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$
$E^\circ(\text{V})$	0,86	0,54	0,34	0,08

Couple	$\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{aq})$	$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})/\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$
$E^\circ(\text{V})$	0,00	-0,94

La bouillie bordelaise est un traitement fréquemment utilisé en tant que fongicide dans la production des fruits et légumes. Elle est constituée de 80 % en masse de sulfate de cuivre pentahydraté et de 20 % en masse de chaux éteinte Ca(OH)₂. Elle fut découverte en 1880 et a été fortement mise à profit pour protéger les vignes du mildiou. Elle est épandue généralement à la dose de 10 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sur la vigne.

Une solution de bouillie bordelaise est préparée selon le protocole ci-dessous :

Dans une fiole jaugée de 1,00 L, un échantillon de bouillie bordelaise de masse égale à 10,0 g est introduit.

De l'eau permutée est ajoutée jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue, non homogène, est filtrée.

Soit S_0 le filtrat.

L'ion cuivre(II) de la solution S_0 est titré par iodométrie. L'équivalence peut être repérée par colorimétrie ou par potentiométrie. L'interprétation du résultat de cette deuxième méthode nécessite l'utilisation des courbes courant-potentiel.

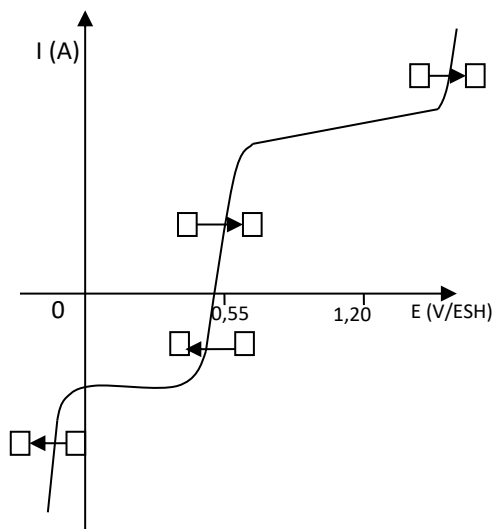
A – Quelques généralités sur les courbes courant-potentiel.

Pour tracer une courbe courant-potentiel à la surface d'une électrode de platine immergée dans une « solution aqueuse de diiode » (solution S'), un montage à trois électrodes est mis en œuvre.

Une « solution aqueuse de diiode » est préparée à partir d'une solution d'iodure de potassium et de cristaux de diiode. Cette solution présente comme solutés majoritaires : l'ion potassium K^+ , l'ion iodure I^- et l'ion triiodure I_3^- . Dans la solution S', la concentration de l'ion triiodure vaut $[I_3^-] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et celle de l'ion iodure vaut $[I^-] = 0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Représenter un montage à 3 électrodes permettant d'enregistrer la courbe courant-potentiel ci-dessous. Indiquer le nom et le rôle de chacune des trois électrodes.

La courbe courant-potentiel obtenue a l'allure suivante (les échelles ne sont pas respectées) :



2. Reproduire la courbe et l'annoter.
3. Deux paliers sont observés sur la courbe expérimentale. Exprimer, sans démonstration, les intensités limites de diffusion de manière à faire apparaître les paramètres dont elles dépendent.
4. Déterminer le potentiel à courant nul de l'électrode de platine plongeant dans la solution S' de diiode étudiée. Calculer sa valeur.

B – Titrage du cuivre (II) par iodométrie avec repérage colorimétrique de l'équivalence

Le protocole opératoire du titrage est le suivant :

Dans un bécher, introduire une prise d'essai $V_3 = 25,0 \text{ cm}^3$ de la solution S_0 .

Ajouter 30 cm^3 d'une solution aqueuse d'iodure de potassium (K^+, I^-) à $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0,60 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Attendre 10 minutes.

Titre par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2Na^+, S_2O_3^{2-}$) de concentration $C_3 = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ion thiosulfate.

Le titrage a donné un volume équivalent : $V_{e4} = 12,4 \text{ cm}^3$.

5. Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation chimique ayant lieu dans le bécher avant tout ajout de thiosulfate de sodium, sachant qu'un précipité d'iodure de cuivre(I) est formé. Indiquer la nature de cette transformation et calculer la valeur de sa constante thermodynamique d'équilibre à 25°C .
6. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
7. Proposer un indicateur coloré de fin de réaction adapté.
8. Déterminer la concentration en quantité de matière de l'ion cuivre(II) dans S_0 .

C – Titration du cuivre(II) par iodométrie avec suivi potentiométrique

La méthode colorimétrique n'est pas toujours adaptée au suivi du titrage de l'ion cuivre(II), soit parce que les solutions sont trop peu concentrées, soit parce que l'équivalence n'est pas facilement détectable à l'œil nu. C'est le cas lors du titrage de la solution S_0 , car la présence du précipité d'iodure de cuivre(I) rend difficile le repérage de l'équivalence.

Les méthodes potentiométriques peuvent s'avérer pertinentes pour des concentrations pas trop faibles (supérieures ou égales à 10^{-3} mol·L⁻¹). Deux possibilités sont envisageables, la potentiométrie à courant nul et la potentiométrie à courant imposé. Chacune de ces deux options est étudiée ci-après.

Etude théorique préliminaire

Quatre courbes courant-potential ont été tracées sur une électrode de platine immergée dans le bécher du titrage pour les volumes V de solution de thiosulfate de sodium versée suivants : $V = 0$; $V < V_e$; $V = V_e$; $V > V_e$ (V_e représente le volume de solution de thiosulfate de sodium versée à l'équivalence). Ces courbes sont représentées en **annexe 1**.

Indications :

- L'ion tétrathionate ($S_4O_6^{2-}$) n'est pas électroactif dans l'eau sur électrode de platine.
 - L'iodure de cuivre(I) $CuI(s)$ n'intervient pas lors du tracé des courbes courant-potential.
 - Le système $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ sur électrode de platine est très lent en oxydation.
9. Déterminer les espèces électroactives prédominantes pour $V = 0$; $V < V_e$; $V = V_e$; $V > V_e$ et justifier l'allure des courbes courant-potential en précisant les processus d'oxydation et de réduction observés. Commenter les hauteurs des paliers.

Suivi potentiométrique à courant nul

Pour suivre le titrage précédent, un potentiomètre est muni d'une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium et une électrode de platine. La différence de potentiel ΔE entre ces deux électrodes est mesurée au cours du titrage. La courbe $\Delta E = f(V)$ est tracée.

10. Après l'équivalence, la différence de potentiel mesurée n'est pas stable. Le relevé des mesures n'est possible qu'avant l'équivalence. Expliquer cette observation à l'aide des courbes courant-potential de l'**annexe 1**.

Suivi potentiométrique à courant imposé

Un dispositif différent peut être mis en œuvre : deux électrodes de platine sont immergées dans le bécher et un courant très faible, de l'ordre de 1 μA , est mis en circulation entre ces électrodes. L'une des électrodes joue le rôle d'anode et l'autre de cathode. La différence de potentiel ΔE entre ces deux électrodes est mesurée au cours du titrage. La courbe $\Delta E = f(V)$ est tracée.

11. Repérer sur l'**annexe 1**, les courants i_a et i_c (respectivement anodique et cathodique) qui circulent entre les électrodes avec les conventions en vigueur pour le tracé des courbes courant-potential. Le tracé sera réalisé sur la courbe obtenue pour $V = 0$. L'échelle est de 3 mm pour 1 μA .
12. Justifier l'utilisation d'un courant imposé si faible.
13. Les réponses aux questions suivantes seront systématiquement accompagnées d'un tracé sur le faisceau de courbes courant-potential présenté à l'**annexe 1**.
- À partir de la courbe courant-potential correspondant à $V = 0$, déterminer l'ordre de grandeur de la différence de potentiel ΔE_0 pour un courant appliqué de 1 μA . Indiquer sur la copie les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode pendant cette électrolyse.
 - Pour $V < V_e$, déterminer l'ordre de grandeur de la différence de potentiel ΔE_1 pour un courant appliqué de 1 μA . Indiquer les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Comparer ΔE_0 et ΔE_1 .
 - Pour $V = V_e$, déterminer l'ordre de grandeur de la différence de potentiel ΔE_E mesurée entre l'anode et la cathode pour un courant appliqué de 1 μA .
 - Pour $V > V_e$, déterminer l'ordre de grandeur de la différence de potentiel ΔE_2 mesurée entre l'anode et la cathode pour un courant appliqué de 1 μA . Indiquer sur la copie les réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode. Comparer ΔE_E et ΔE_2 .
 - En déduire l'allure de la courbe de suivi potentiométrique à courant imposé $\Delta E = f(V)$ que l'expérimentateur pourrait s'attendre à obtenir. Indiquer comment détecter le volume à l'équivalence.

D – Titrage de l'ion cuivre(II) par complexométrie

Mode opératoire

Dans un bécher de 150 mL, introduire :

- de la solution S_0 (volume $V_4 = 10,0$ mL),
- du tampon acétique (volume de 20 mL, concentration de $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,8$),
- de l'eau permutée (volume 80 mL),
- de la solution aqueuse du complexe HgY^{2-} (volume : 10 gouttes, concentration de $0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
- une électrode au calomel saturée en KCl et une électrode de mercure.

Titrer par une solution d'EDTA disodique ($2\text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ de concentration $C_4 = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

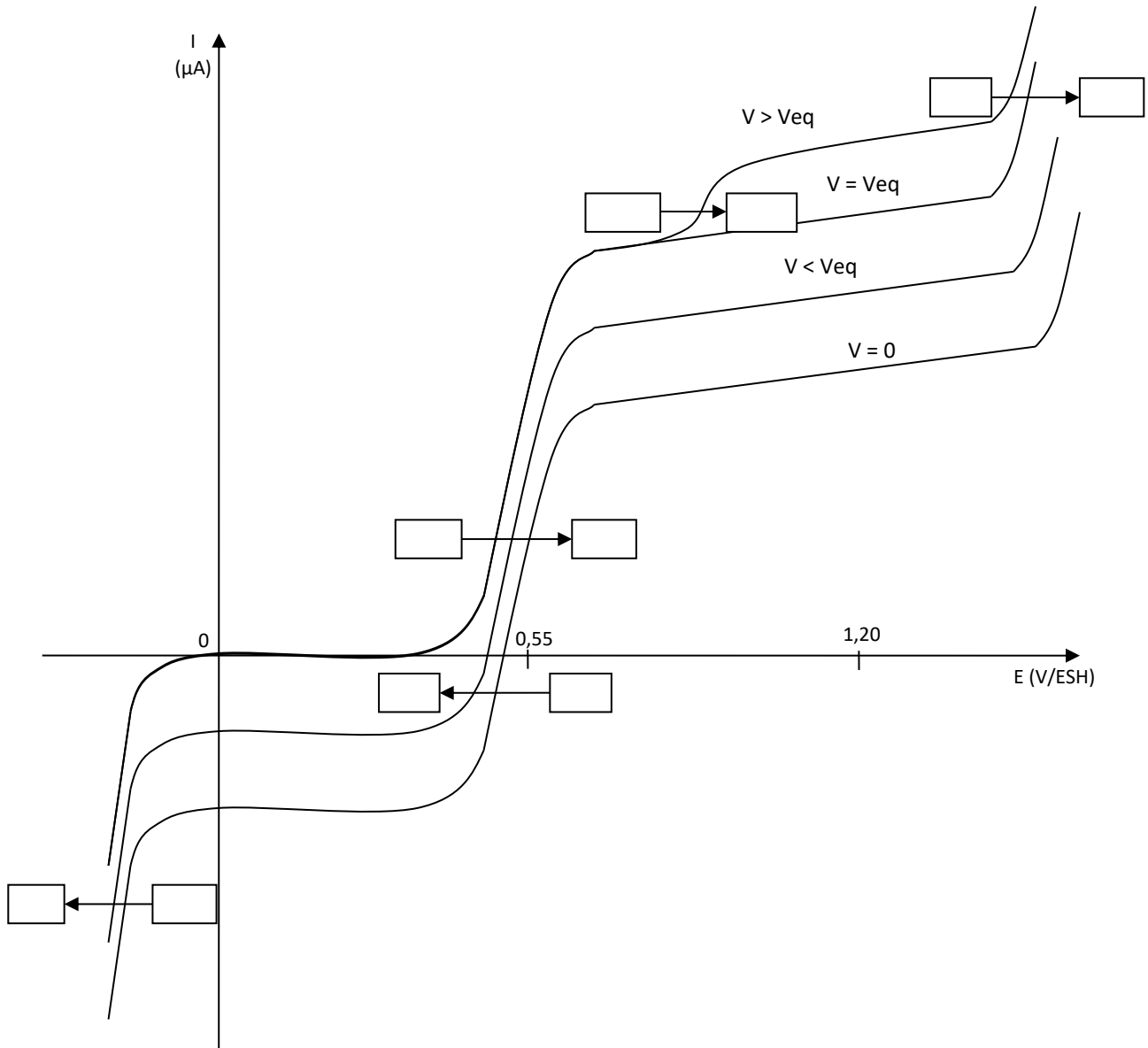
Tracer la courbe donnant l'évolution de la différence de potentiel entre les deux électrodes, ΔE , en fonction du volume V de solution d'EDTA disodique versé.

Le volume équivalent obtenu vaut $V_{es} = 10,0 \text{ cm}^3$.

14. À partir des données du début de l'énoncé, calculer la valeur du potentiel standard du couple $\text{HgY}^{2-}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)$.
15. À l'aide de la relation de Nernst, exprimer le potentiel d'électrode associé au couple $\text{HgY}^{2-}(\text{aq})/\text{Hg}(\ell)$.
16. Indiquer pourquoi et à quelle condition une électrode de mercure peut jouer le rôle d'électrode indicatrice de la concentration de l'ion Y^{4-} en solution aqueuse.
17. Dédurre de la courbe de suivi potentiométrique présentée en **annexe 2** lesquels des ions calcium(II) ou cuivre(II) est titré en premier.
18. Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'ion calcium(II) par l'ion H_2Y^{2-} en tenant compte du caractère tamponné du milieu. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre K_1 associée à cette réaction.
19. Faire de même pour le titrage de l'ion cuivre (constante d'équilibre thermodynamique K_2). Commenter les valeurs obtenues et justifier l'observation d'un unique saut de potentiel.
20. En supposant que la concentration de l'ion cuivre(II) vaut $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans S_0 , montrer par un calcul que le titrage de l'ion cuivre(II) est quantitatif à la première équivalence.
21. Déterminer la concentration de l'ion cuivre(II) dans S_0 .

Annexe 1

Faisceau de courbes courant-potentiel réalisé à différents stades du titrage d'ion solution aqueuse de diiode.
Les volumes font référence au volume de la solution titrante de thiosulfate de sodium versée.



Annexe 2

- Courbe $\Delta E = E - E(\text{ref}) = f(V)$, ordonnée gauche graduée en $10^2 \times V$
- Représentation avec des « × » : quantité de matière $n_{\text{Ca}^{2+}} = f(V)$, ordonnée droite graduée en $10^3 \times \text{mol}$
- Représentation avec des « + » : quantité de matière $n_{\text{Cu}^{2+}} = f(V)$, ordonnée droite graduée en $10^3 \times \text{mol}$

