

Dosage des ions cuivre (II) dans une bouillie Bordelaise par iodométrie

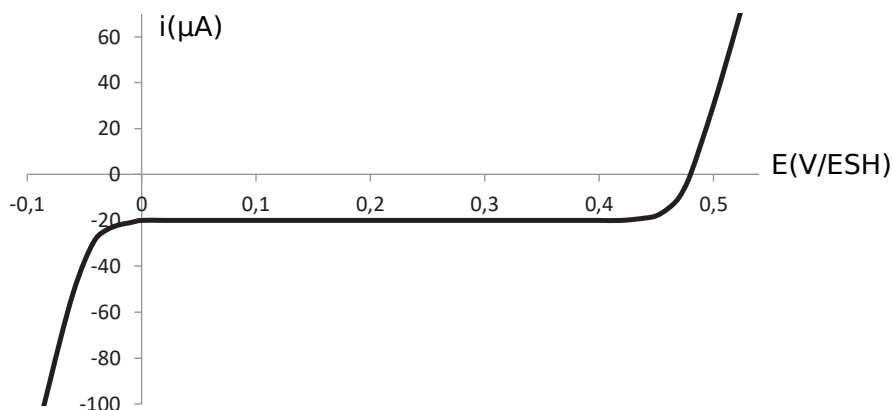
Étude préalable au dosage : analyse d'une courbe intensité-potentiel

Données à 298 K :

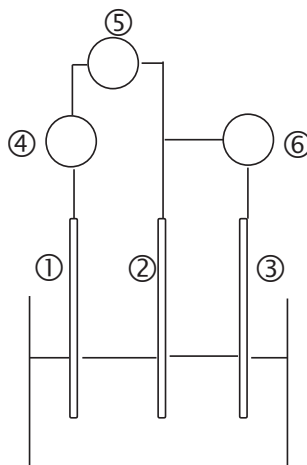
$$E_{H^+/H_2}^\circ = 0 \text{ V} ; E_{I_{3(aq)}^-/I_{(aq)}^-}^\circ = 0,54 \text{ V} ; E_{O_2/H_2O}^\circ = 1,23 \text{ V} ; \alpha = \frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

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 ($K^+ + I^-$)_(aq) à la concentration $C_1 = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$
- du triiodure de potassium ($K^+ + I_3^-$)_(aq) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$



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, 6 reliés aux électrodes.



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

3. 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).
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 des ions cuivre (II) dans la bouillie bordelaise

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

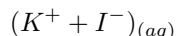
La bouillie bordelaise est un mélange de chaux et de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) mis au point pour le traitement de la vigne contre le mildiou par Millardet en 1882. Elle est commercialisée sous forme d'une poudre bleue qui contient 20% de cuivre (pourcentage massique en cuivre métal).

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).

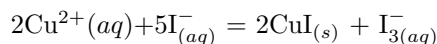
Etape 2 : On introduit dans un bécher :

- un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) à doser ;
- un volume $V_e = 30 \text{ mL}$ d'eau distillée ;
- un volume $V_{KI} = 50 \text{ mL}$ d'iodure de potassium



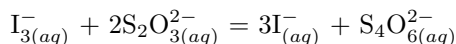
de concentration $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$

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 $1 \mu\text{A}$ 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 $C = 1,00.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



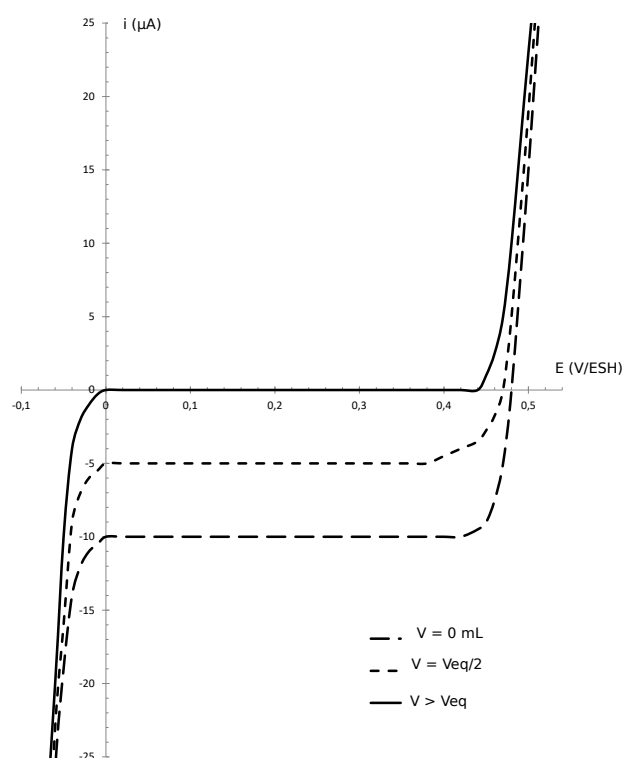
On cherche à exploiter les allures des courbes intensité-potentiel représentées en annexe pour prévoir l'évolution de la différence de potentiel ΔE entre les deux électrodes de platine en fonction du volume V de solution titrante ajouté. On note V_{eq} le volume équivalent.

6. Pour $V = 0 \text{ mL}$, en utilisant les conventions de tracé des courbes intensité-potentiel, 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 $\Delta E_{V=0 \text{ mL}}$
7. En procédant de même, prévoir des valeurs approchées pour $\Delta E_{V \leq V_{eq}}$ et $\Delta E_{V \geq V_{eq}}$ 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 $V_{eq} = 10,0 \text{ mL}$.

8. 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 :

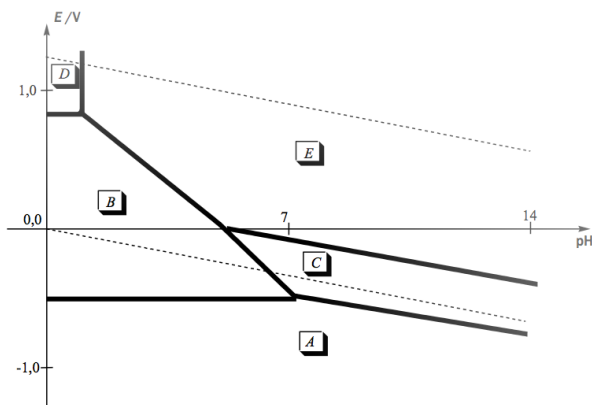


Corrosion d'un béton armé

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et

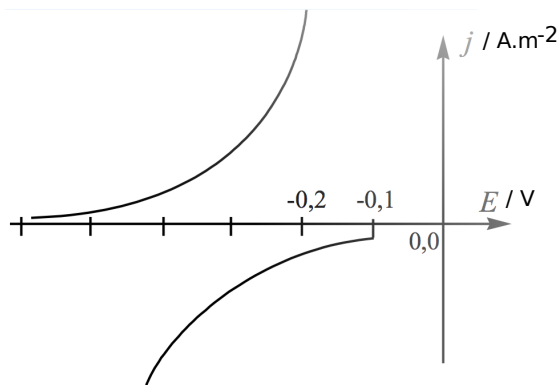
l'eau (ou avec le dioxygène dissous).

Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras), pour une concentration de tracé égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il fait intervenir les espèces Fe(s) , Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeOOH(s) et $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$. Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'eau.



1. Quels sont les degrés d'oxydation du fer dans les solides considérés ?
2. Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.
3. Ecrire l'équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique.
4. On observe que dans un béton armé sain (non carbonaté) on risque peu la corrosion des armatures métalliques internes. Expliquer et nommer le phénomène ainsi observé.

La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potentiel. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



5. Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{cor} et de la densité de courant de corrosion j_{cor} .

Les valeurs de potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l'approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potentiel sont alors généralement des exponentielles et on a la relation $E = \alpha + b \log |j|$. On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en A.m^{-2}), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l'armature.

E/V	-0,7	-0,6	-0,5	-0,2	-0,1	0,0
$\log j $	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

6. A partir d'une construction à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

Pile Leclanché

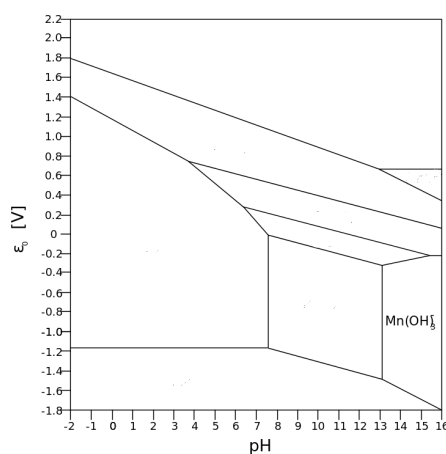
Les piles "baton" du commerce sont basées sur un transfert d'électron entre deux membranes d'un des couples du manganèse découvert par G. Leclanché en 1867.

L'un des pôles de la pile est constitué de zinc au contact de gel de chlorure de zinc (ZnCl_2) de concentration 1 mol.L^{-1} et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl), d'où son nom de pile sèche.

L'autre pôle est constitué d'une électrode en graphite entourée d'un mélange de dioxyde de manganèse (MnO_2) et de carbone en poudre. L'ensemble est imprégné par la solution de chlorure d'ammonium. Le carbone ne donne pas de réaction chimique.

Etude du diagramme E-pH

On a le diagramme E-pH simplifié suivant pour l'élément manganèse :



Ce diagramme a été tracé pour une concentration en manganèse dissous égale à 1 mol.L^{-1} . On ne tient compte que des espèces suivantes : $\text{Mn}_{(s)}$, $\text{MnO}(\text{OH})_{(s)}$, $\text{Mn}_3\text{O}_{4(s)}$, $\text{MnO}_4^-(aq)$, $\text{MnO}_4^{2-}(aq)$, $\text{Mn}_{(aq)}^{2+}$, $\text{MnO}_{2(s)}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$.

1. Déterminer le nombre d'oxydation du manganèse dans ces différentes espèces. Placer ces espèces sur le diagramme.
2. Quelle est la pente de la frontière séparant les deux espèces : MnO_2 et $\text{MnO}(\text{OH})$?

Principe de fonctionnement

3. En considérant les potentiels standard d'oxydoréduction suivant : $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$; $E_{MnO_2/MnOOH}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$; $E_{H^+/H_2}^{\circ} = 0,00 \text{ V}$ et $E_{O_2/H_2O}^{\circ} = 1,23 \text{ V}$, détailler les réactions aux électrodes.
4. Quel est le bilan global de la réaction ? Dans quelle gamme de potentiels cette réaction peut-elle avoir lieu ?
5. Schématiser cette pile sous la forme de l'association de deux demi-piles séparées. Faire apparaître la polarité de chaque électrode dont on précisera le nom ainsi que le sens de circulation de tous les porteurs de charges. Quel est le rôle du carbone ?
6. Comment nomme-t-on la jonction qui existe entre les deux béchers ?

Fonctionnement idéal de la pile

7. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction. Conclure.
8. Calculer la force électromotrice de la pile pour un $\text{pH} = 10$
9. On met en contact une masse $m_2 = 20 \text{ g}$ de zinc et une masse $m_1 = 0,97 \text{ g}$ de dioxyde de manganèse. Déterminer la composition de l'état final sauf la quantité de MnO_2
10. Quelle quantité d'électrons a-t-elle été échangée au cours de la réaction ? Calculer la quantité d'électricité correspondante.
11. Cette pile débite un courant de 50 mA pendant $1 \text{ h } 30 \text{ min}$. Calculer la quantité d'électricité parcourant le circuit, en coulomb. En déduire la diminution de la masse de l'électrode de zinc.

Fonctionnement réel de la pile

On s'intéresse au fonctionnement réel de la pile qui débite un courant à un pH de 10.

12. Tracer les courbes intensité-potential en tenant compte des données d'oxydoréduction.
13. Discuter la force électromotrice avec et sans débit de courant. Justifier l'origine de la perte de signal électrique.
14. Dans quelle mesure une surtension anodique ou cathodique peut-elle influencer cette différence de potentiels ? Comment pourrait-on expérimentalement modifier les surtensions cathodiques et anodiques ?
15. Calculer la masse de zinc consommé en 10 min pour une densité de courant de 40 A.m^{-2} sur une surface de 10 cm^2 d'électrodes.

Données : $E_{MnO_2/MnOOH}^{\circ} = 1,51 \text{ V}$; $E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$; Surtension anodique sur le zinc $\eta_{a,Zn^{2+}/Zn} = 0,2 \text{ V}$ et surtension cathodique sur le graphite $\eta_{c,MnO_2/MnOOH} = -0,1 \text{ V}$; $M_{Zn} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Contrôle des effluents d'une centrale nucléaire

L'exploitation des centrales nucléaires entraîne la production d'effluents liquides et gazeux radioactifs, provenant du circuit primaire et des circuits auxiliaires dont la gestion obéit à une réglementation très stricte. Parmi les radionucléides présents dans les effluents, le tritium ^3H (que l'on notera T par la suite, tandis que H désignera l'isotope ^1H de l'hydrogène) est un isotope « lourd » de l'hydrogène, β -émetteur. Une surveillance systématique autour des centrales nucléaires

permet de vérifier que l'activité radioactive dans l'environnement reste très largement inférieure aux normes réglementaires. La concentration en tritium des eaux dans les effluents est parfois trop faible pour les méthodes usuelles de détection (compteurs à scintillation liquide). Dans ce cas, un enrichissement isotopique permet d'atteindre un seuil de concentration mesurable. Nous étudierons dans cette partie l'enrichissement par électrolyse d'un échantillon liquide contenant du tritium sous forme d'eau tritiée HTO.

Électrolyse de l'eau

La figure suivante schématise la constitution d'un électrolyseur à électrolyte polymère solide pour l'électrolyse de l'eau : dans ce dispositif, l'électrolyte est une membrane polymère échangeuse de proton (Naion), placée entre deux électrodes recouvertes de matériau catalytique.

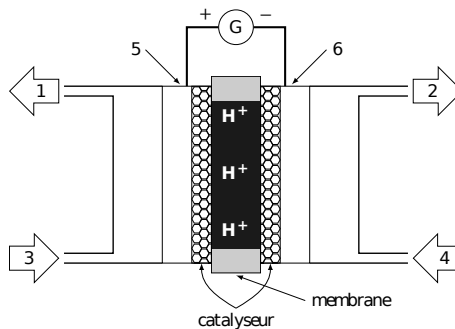


Figure Schéma d'un électrolyseur à électrolyte polymère solide

1. Écrire les demi-équations mises en jeu à l'anode et à la cathode lors de l'électrolyse de l'eau non tritiée H_2O .
2. En déduire l'équation bilan de la réaction d'électrolyse.
3. Indiquer la nature des espèces 1 à 4 de la figure 5 et la nature des électrodes 5 et 6. Préciser le sens de transfert des protons à travers la membrane de l'électrolyseur.
4. Sachant que l'électrolyse de l'eau tritiée conduit à la libération de HT(g) , écrire l'équation de la réaction d'électrolyse correspondante.
5. Avant d'être introduit dans l'électrolyseur, l'échantillon d'effluent à enrichir doit préalablement subir un traitement visant à éliminer les particules en suspension, ions, bactéries, matière organique. Justifier la nécessité de ce traitement.

Enrichissement isotopique

Un échantillon d'eau de volume V_0 contient les isotopes H et T de l'hydrogène en quantités respectives $n_{\text{H},0}$ et $n_{\text{T},0}$. Après électrolyse, les quantités de matière de H et T sont notées n_{H} et n_{T} . Le procédé d'enrichissement isotopique repose sur la différence entre les vitesses d'électrolyse de l'eau non tritiée H_2O et de l'eau tritiée HTO. On observe expérimentalement que l'eau non tritiée est réduite plus rapidement que l'eau tritiée au cours de l'électrolyse. Cette différence est traduite par le facteur de séparation β , défini comme le rapport entre l'abondance relative du tritium dans l'échantillon aqueux sur l'abondance relative du tritium dans la phase gazeuse produite par électrolyse :

$$\beta = \frac{(n_{\text{T}}/n_{\text{H}})_{(\text{aq})}}{(n_{\text{t}}/n_{\text{H}})_{(\text{g})}}$$

L'efficacité du processus d'enrichissement isotopique est d'autant plus élevée que β est élevé. Dans les études réalisées sur la séparation isotopique hydrogène/tritium, les facteurs de séparation mesurés varient de l'ordre de 3 à 20.

6. À la lumière des considérations cinétiques ci-dessus, expliquer en quoi la réaction cathodique est à l'origine de l'enrichissement de l'eau en tritium.
7. Proposer plusieurs facteurs qui peuvent influencer sur la valeur de β . Une réponse soigneusement argumentée, en lien avec les connaissances sur l'électrochimie, est attendue.

Optimisation des performances de l'électrolyseur

L'efficacité énergétique des électrolyseurs à membrane échangeuse de cations repose principalement sur la nature des électrodes et de la membrane. On donne figure suivante l'allure de la caractéristique tension-densité de courant $U_c = f(j)$ obtenue à 80 °C pour une cellule d'électrolyse avec une membrane polymère Naion-115. L'anode est constituée d'un dépôt de platine sur composite de carbone Vulcan XC-72, la cathode est constituée d'oxyde de ruthénium. U_c est la tension aux bornes de l'électrolyseur et j la densité de courant parcourant les électrodes.

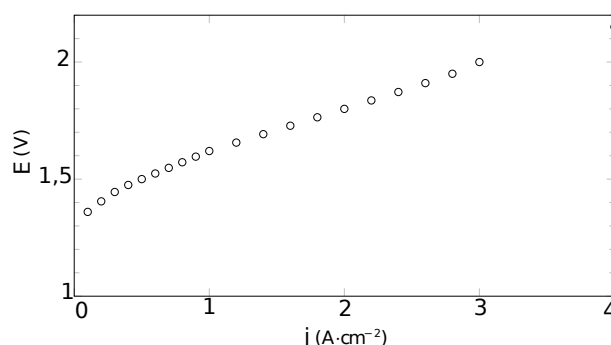


Figure Caractéristique $U_c = f(j)$ d'un électrolyseur

8. À partir de la courbe de la figure ci-dessus, représenter sur un même graphe l'allure des courbes densité de courant potentiel $j = f(E)$ anodique et cathodique de la cellule d'électrolyse. Légender les courbes et mettre soigneusement en évidence sur le schéma la tension minimale d'électrolyse, dont on donnera la valeur. On indique que le couple H^+/H_2 est rapide sur les électrodes considérées.

Sur la figure ci-dessous, la caractéristique $U_c = f(j)$ a été tracée pour deux membranes polymères (Naion-112 et Naion-117) d'épaisseur différente, à température ambiante.

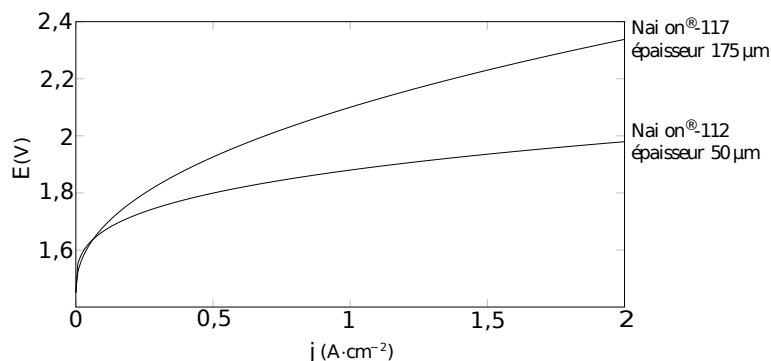


Figure Caractéristique $U_c = f(j)$ pour 2 membranes polymères différentes

9. Montrer que ces courbes permettent de calculer la différence entre les résistances (exprimées en $\Omega \cdot \text{cm}^2$) des membranes Naion-112 et Naion-117 pour une valeur de j donnée. Calculer sa valeur pour $j = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.
10. Quelle membrane faut-il choisir pour optimiser les performances de l'électrolyseur ? Quel inconvénient cette membrane peut-elle cependant présenter ?

Une nouvelle génération de batteries

Alors que les sources d'énergies intermittentes prennent une part de plus en plus importante (comme les panneaux solaires ou les éoliennes), il est devenu capital de stocker une grande quantité d'énergie. Les batteries solides ont un temps de décharge bien trop court pour être utilisées avec ce genre de source d'énergie. La solution est alors d'utiliser un accumulateur à flux liquide, où l'espèce électroactive circule entre un réservoir et la demi-cellule électrochimique où a lieu la réaction électrochimique. Un de ces accumulateurs prometteurs est la batterie brome/anthraquinone dont le schéma de fonctionnement est donné figure ci-dessous.

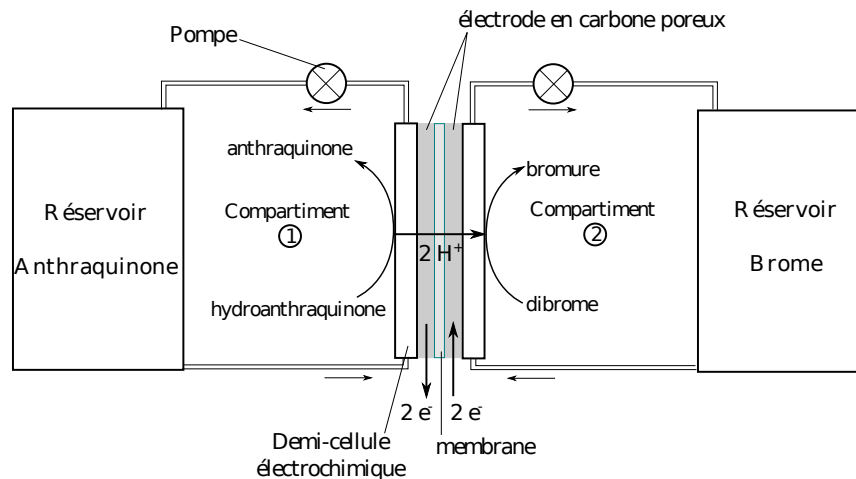


Figure - Schéma du fonctionnement de l'accumulateur lors de la décharge

Données.

- Sur le brome :
 $M(\text{Br}) = 79,904 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,087 \text{ V/ESH}$
 $\Delta_{\text{vap}} G^\circ(\text{Br}_2) = 3,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Sur l'anthraquinone et ses dérivées :
 $M(\text{anthraquinone}) = 208,2121 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $E^\circ(\text{A/AH}_2) = 0,21 \text{ V/ESH}$
 Les fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ sont des acides forts dans l'eau. AH_2 possèdent également deux acidités faibles dans l'eau dues aux fonctions $-\text{OH}$ ($\text{pK}_a = 7$ et 11 respectivement)
- Constantes universelles :
 $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,01528 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Étude du fonctionnement de l'accumulateur.

Dans cette partie on note S , l'état de la charge de l'accumulateur exprimé en pourcentage. Lorsque S vaut 0, la batterie est totalement déchargée et lorsque S vaut 100 %, la batterie est totalement chargée. Les courbes représentant la tension en fonction de l'intensité appliquée pour différents états de la charge de la batterie sont données en figure ci-dessous.

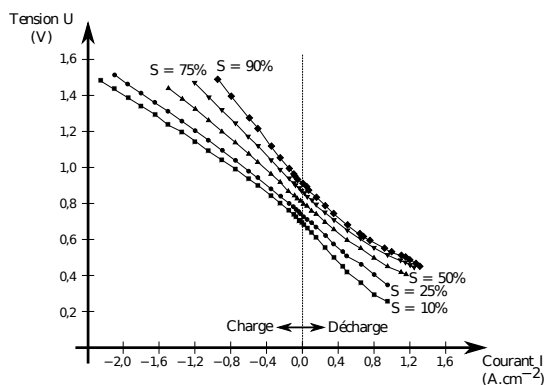


Figure e - Courbes de charges et de décharges de l'accumulateur en fonction de l'état S de la charge.

Le compartiment 1 est initialement rempli d'une solution d'anthraquinone A à la concentration 1 mol.L^{-1} et le compartiment est rempli d'un mélange de HBr à la concentration 3 mol.L^{-1} et Br_2 à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On rappelle que les deux couples d'oxydoréduction intervenant dans cet accumulateur sont A/AH_2 et Br_2/Br^- .

1. Donner la nature anodique ou cathodique des compartiments 1 et 2 lors de la charge et de la décharge de l'accumulateur. Indiquer dans chaque cas l'équation de réaction résumant le fonctionnement de l'accumulateur.

On a représenté en figure ci-dessous l'allure des courbes courant-potentiel correspondant aux deux couples lorsque l'accumulateur est à moitié chargé ($S = 50 \%$).

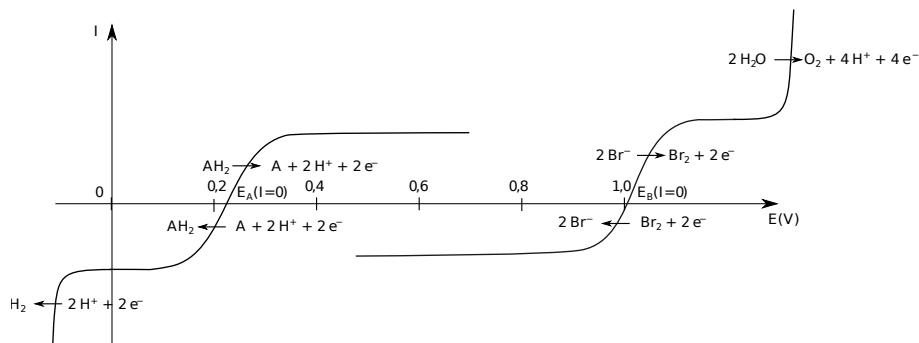


Figure e - Courbes courant-potentiel pour un accumulateur à moitié chargé.

2. Justifier la présence ou l'absence de palier pour chacun des couples considérés. Indiquer les facteurs dont dépend la hauteur de ces paliers.
3. Indiquer sur les courbes courant-potentiel de la figure précédente la tension à vide de l'accumulateur. Justifier à l'aide de ces courbes que la partie gauche de la figure "Courbes de charge et décharge" correspond à la charge et que la partie droite correspond à la décharge.

4. Pour chacun des deux couples, à quoi correspondent les potentiels $E(I = 0)$ sur les courbes courant potentiel ? Donner leurs expressions.
5. Justifier qualitativement que les courbes de charges et de décharges se translatent vers les hauts potentiels lorsque l'état de la charge augmente.

Les courbes courant-potentiel pour un état de la charge de 100 % sont données en figure ci-dessous.

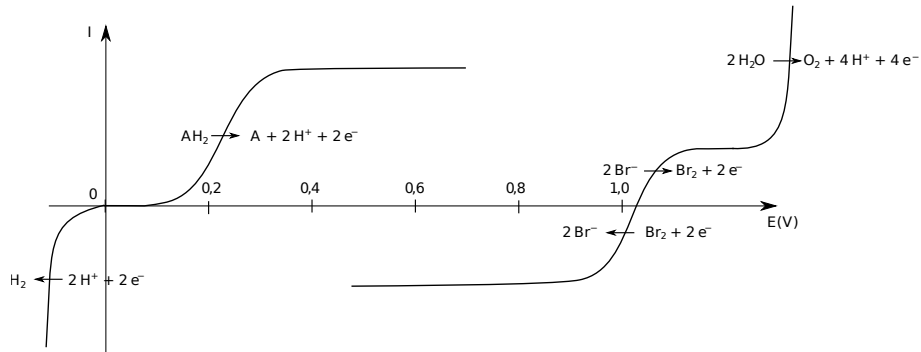


Figure e - Courbes courant potentiel théoriques pour un état de la charge de 100 %.

6. Quel problème peut-on rencontrer lorsque l'on continue la charge de l'accumulateur au delà de 100 % à l'aide d'un montage à courant imposé ? Proposer une méthode pour détecter que l'accumulateur est pleinement chargé. On pourra s'appuyer sur une comparaison des courbes courant-potentiel pour un état de la charge de 100 % à celles pour un état de la charge inférieure à 100 %.