

*PSI\* 2020 - 2021*  
*TD CHIMIE N°2 - Courbes i(E)*

**Exercice 1 : Complexes cyanés du fer II et du fer III (D'après Mines-Ponts PSI - Extrait)**

**Potentiels standard (volt) à pH = 0**

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} &= 0,77 \\ \text{Fe}^{2+} / \text{Fe} &= -0,44 \\ \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} &= 1,23 \\ \text{Cl}_2 / \text{Cl}^- &= 1,36 \end{aligned}$$

**Constantes globales de formation**

$$\begin{aligned} \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} : \log \beta_6 &= 24 \\ \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} : \log \beta_6 &= 31 \end{aligned}$$

Les ions fer (II) et fer (III) forment avec les ions cyanures des complexes hexacoordinés.

6- On prépare une solution contenant  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CN}^-$ .

Quelle est la forme prédominante du fer dans cette solution ?

7- Calculer le potentiel standard du couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

On réalise le tracé de la courbe courant-tension relative au couple  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

La solution électrolytique contient :

KCl à  $1 \text{ mol/L}$  ;

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'électrode de travail et la contre-électrode sont des électrodes de platine.

Le pH est proche de 5.

Lorsque la ddp appliquée est suffisamment importante entre l'ET et la CE, on observe un dégagement gazeux à chacune de ces électrodes, dont l'un est associé à une odeur piquante.

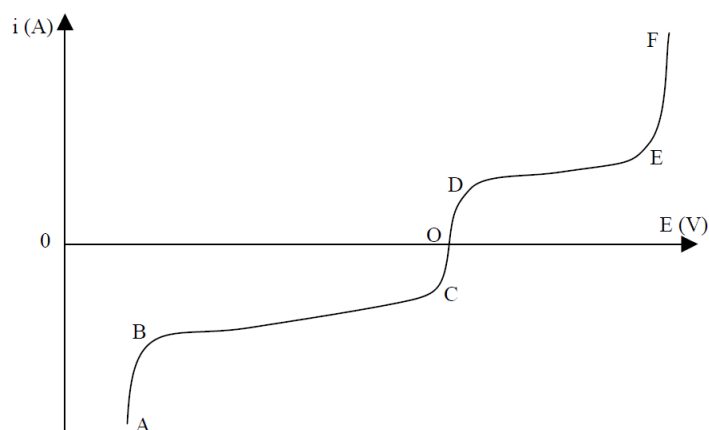
La figure suivante représente la courbe obtenue.

$i$  représente l'intensité entre les deux électrodes de platine.

$E$  représente le potentiel par rapport à l'ESH d'une des électrodes de platine, déterminé à l'aide d'une électrode de référence.

Les graduations sur les axes ne sont pas indiquées. Seule l'origine de l'axe des ordonnées est donnée.

Rappeler le schéma correspondant à cette manipulation en justifiant rapidement sa mise en œuvre.



10- Indiquer la signification des six parties de cette courbe (AB, BC, CO, OD, DE et EF) en commençant par la partie AB.

11- En déduire approximativement le potentiel correspondant aux trois parties à peu près verticales de la courbe (AB, CD et EF). Pourquoi ne peut-on pas prévoir exactement certaines de ces valeurs ?

12- En utilisant des électrodes de platine platiné, l'odeur piquante n'est plus observée. Expliquer.

## EXERCICE 2 : Analyse de courbes $i(E)$ 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/potentiel, à  $\text{pH} = 7$ , pour des concentrations de  $\text{Li}^+$  et de  $\text{Na}^+$  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 ?

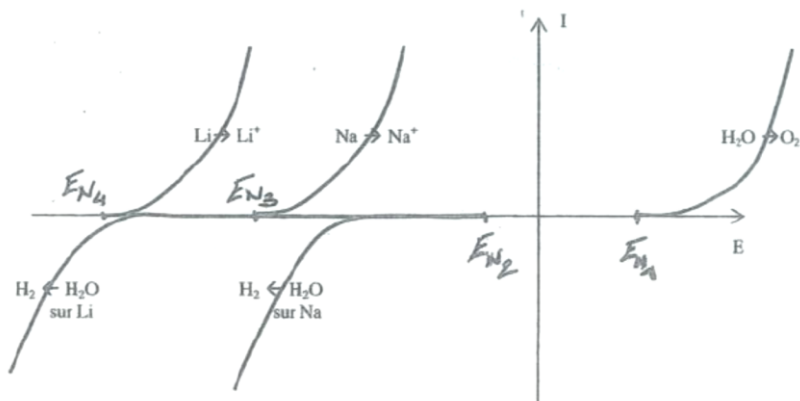


Figure 1

### B. Amalgame de cuivre

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

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

- une solution aqueuse de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  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.

1. **Courbe (b)** : Quelle est la réaction responsable du courant observé entre A et B ? entre C et D ?
2. **Courbe (a)** : Expliquer la différence avec la courbe (b). Quelle est l'origine du palier observé ?
3. 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  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  sur mercure.

