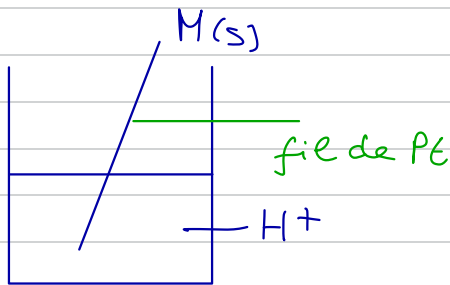
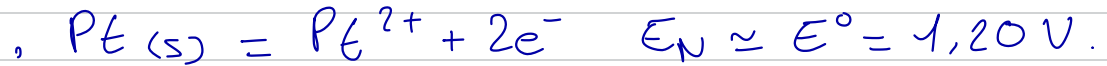
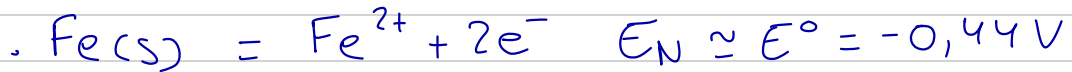
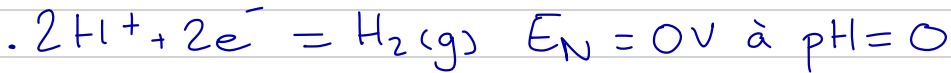


TD I-E

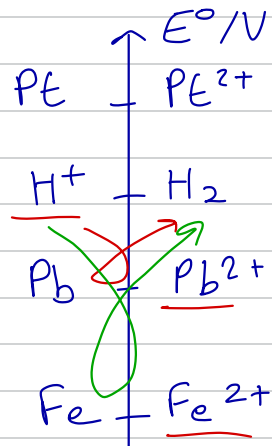
Exercice 3

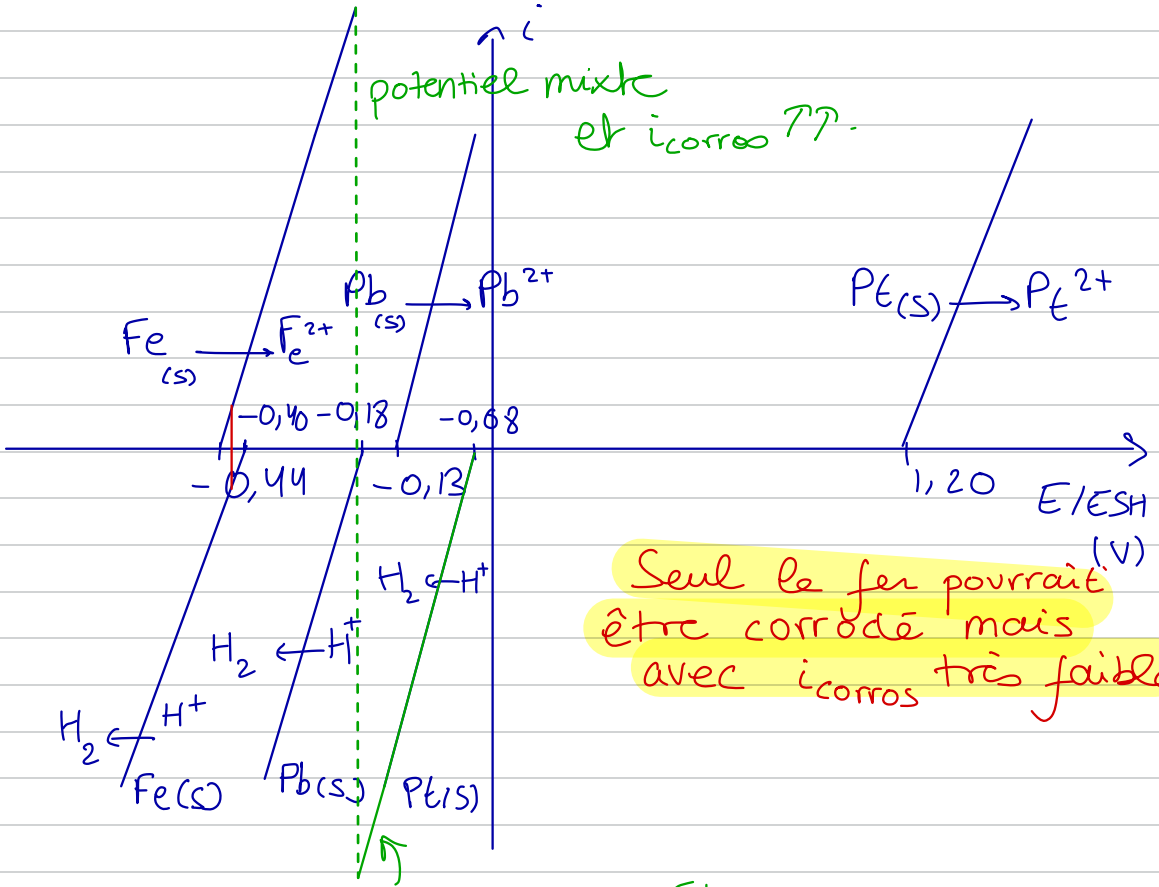
3. On donne le potentiel standard des couples rapides $M^{2+}/M(s)$ et le surpotentiel cathodique seuil de H_2 sur $M(s)$. Lequel de ces métaux est réellement attaqué par une solution acide de pH nul?

M	Pb	Fe	Pt
$E^\circ(V)$	-0,13	-0,44	1,20
$\eta_c(V)$	-0,18	-0,40	-0,08



Le métal est-il attaqué en solution acide?





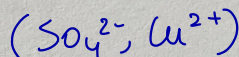
Seul le fer pourrait être corrodé mais avec i_{corros} très faible.

Si je touche mon métal avec un fil de platine

Exercice 8

8. PRODUCTION DE CUIVRE

I - Électroextraction du cuivre .



1. Une solution concentrée et acide de sulfate de cuivre ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est électrolysée dans une cuve avec anode en plomb passivé et cathode en cuivre. L'électrolyte est constitué d'une solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} ; on prend $a(H^+) = 1$ et $p(O_2) = 0,2 \text{ bar}$.

- Faire un schéma du dispositif en précisant comment est branché le générateur auxiliaire sur chacune des électrodes.
 - Écrire les réactions possibles pouvant se produire sur les électrodes .
 - Tracer l'allure des courbes $i = f(V)$ pertinentes des différents systèmes en oxydation et en réduction (on négligera les sur-potentiels à courant nul) .
 - Estimer alors la tension théorique minimale à appliquer pour obtenir du cuivre pur.
2. En réalité, la tension appliquée est $U = 2,0 \text{ V}$.
- Expliquer la valeur de la tension U imposée (donner au moins deux arguments).
 - Calculer l'énergie électrique en kWh nécessaire pour produire 1 tonne de cuivre par ce procédé, le rendement faradique étant supposé égal à 90 % .

II - Électroraffinage du cuivre.

Une solution concentrée et acide de sulfate de cuivre est électrolysée . L'anode est maintenant en cuivre impur susceptible de contenir des impuretés : argent et fer . La cathode est formée de cuivre très pur . On cherche à purifier le cuivre impur de l'anode et à déposer du cuivre pur sur la cathode.

1. Tracer l'allure des 3 courbes $i = f(V)$ pertinentes pour les couples impliqués (surtensions nulles à $i=0$). Expliquer, à l'aide des tracés, le fonctionnement de l'électrolyseur et préciser pourquoi la tension U' appliquée doit rester faible (U' de l'ordre de $0,3 \text{ V}$) .

- Expliquer pourquoi les traces d'argent de l'anode ne sont pas oxydées . Qu'advient alors de ces impuretés "argent"?
- Expliquer pourquoi les traces de fer de l'anode sont oxydées mais ne se déposent pas sur la cathode .

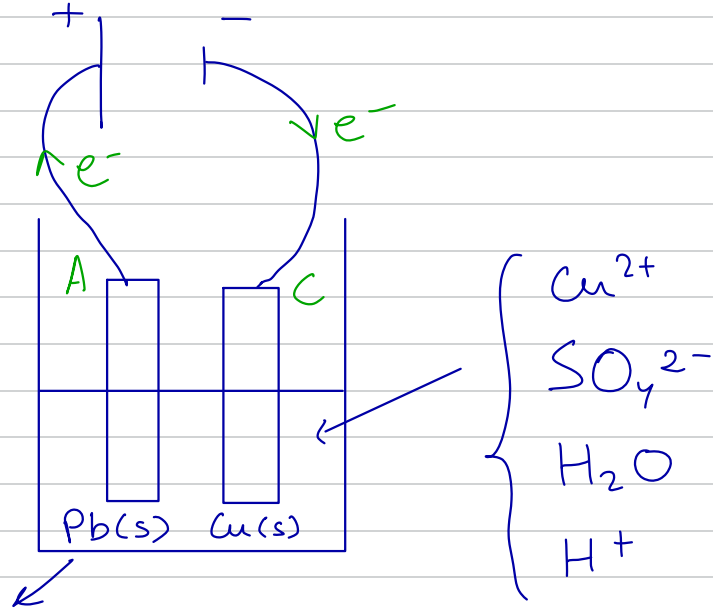
Données :

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

	Cu^{2+}/Cu	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Ag^+/Ag	Fe^{2+}/Fe
$E^\circ \text{ (V)}$	0,34	1,23	0,80	-0,44

I. Electroextraction du cuivre

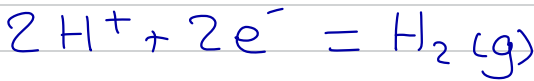
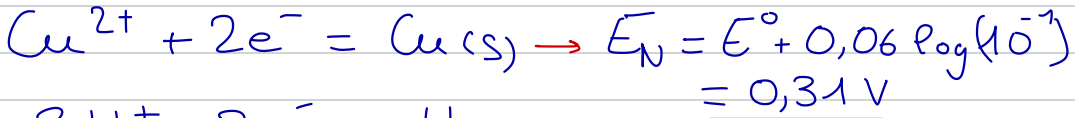
a.



$Pb(s)$ passivé (PbO_2)

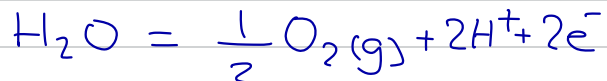
↳ Pb ne réagit pas.

b. Cathode, réductions :

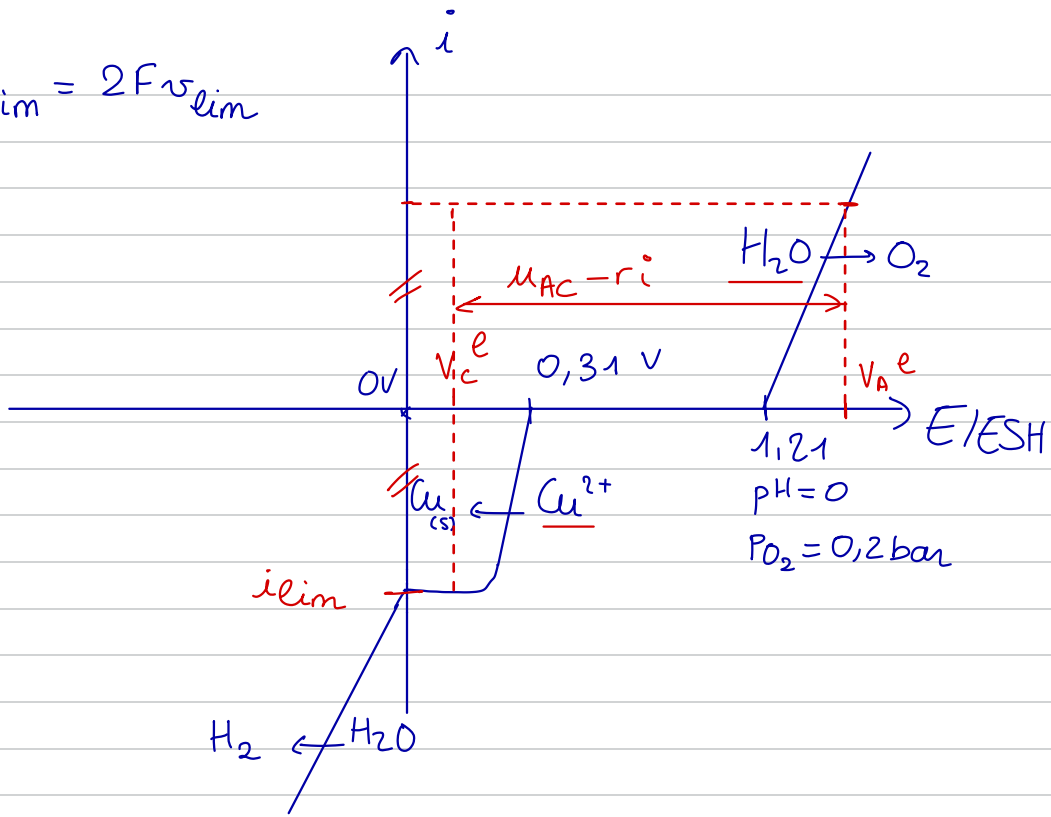


$$= \underline{0,31 V}$$

Anode, oxydation :



$$c) i_{lim} = 2Fv_{lim}$$



$$d) E_{min} = 1,21 - 0,31 = \underline{0,90 \text{ V}}$$

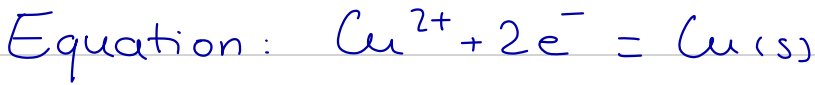
$$2. \text{ On impose } \underline{U = \mu_{AC} = V_A^e - V_C^e + ri}$$

$$+ i > 0$$

$$b) \rho = \frac{i_u}{i_{tot}} = 0,9$$

$$W = P \Delta t = U i_{tot} \Delta t = U \frac{i_u}{\rho} \Delta t$$

$$= U \frac{q_u}{\rho} = U \frac{n_e \cdot F}{\rho}$$



$$\frac{n\text{e}^-}{2} = n_{\text{Cu}} \Rightarrow W = \frac{2U\mathcal{F}}{\rho} \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$$

A.N: $W = 6,75 \cdot 10^9 \text{ J} = \underline{1876 \text{ kWh}}$

$\xrightarrow{-3600}$

II.

Procédé à anode soluble

terme à connaître

Rappel d'énoncé:

II - Électroaffinage du cuivre.

Une solution concentrée et acide de sulfate de cuivre est électrolysée. L'anode est maintenant en cuivre impur susceptible de contenir des impuretés: argent et fer. La cathode est formée de cuivre très pur. On cherche à purifier le cuivre impur de l'anode et à déposer du cuivre pur sur la cathode.

1. Tracer l'allure des 3 courbes $i = f(U)$ pertinentes pour les couples impliqués (surtensions nulles à $i=0$). Expliquer, à l'aide des tracés, le fonctionnement de l'électrolyseur et préciser pourquoi la tension U' appliquée doit rester faible (U' de l'ordre de 0,3 V).

2. Expliquer pourquoi les traces d'argent de l'anode ne sont pas oxydées. Qu'advient alors de ces impuretés "argent"?

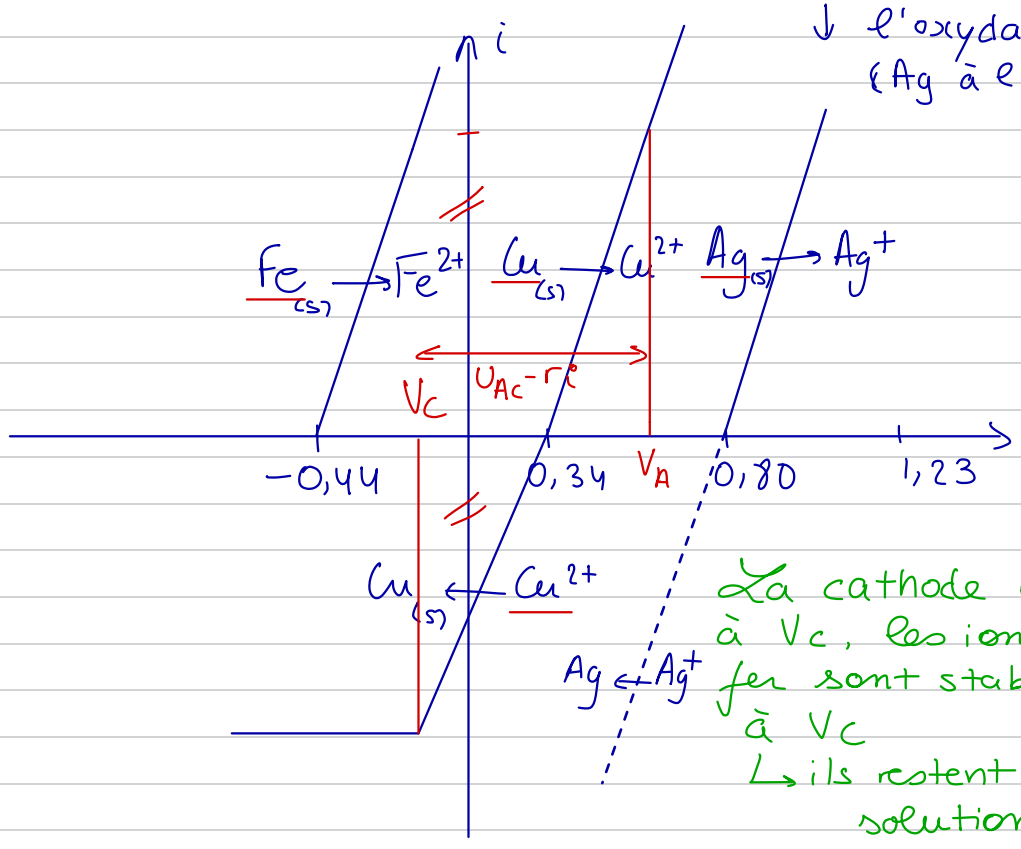
3. Expliquer pourquoi les traces de fer de l'anode sont oxydées mais ne se déposent pas sur la cathode.

Données:

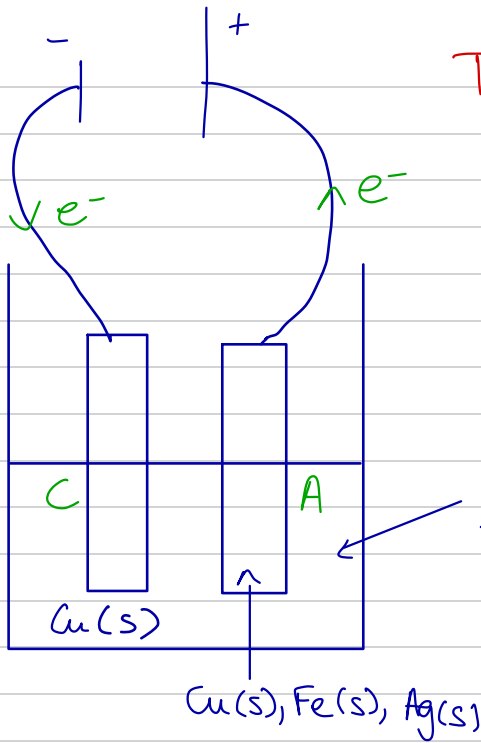
$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

	Cu^{2+}/Cu	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	Ag^+/Ag	Fe^{2+}/Fe
$E^\circ \text{ (V)}$	0,34	1,23	0,80	-0,44

On dessine que
 ↓ l'oxydation
 (Ag à l'anode)



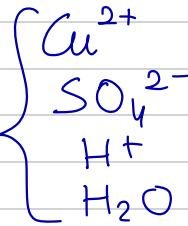
La cathode est
 à V_c , les ions
 fer sont stables
 à V_c
 → ils restent en
 solution



Tips: tjs tracer le schéma

On ne somme les intensités que pour la m^{ême} nature d'électrode

↳ ici ça n'a pas de sens



À V_A , Fe est oxydé $\rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ stables dans la solu^o à V_C .
 Ag(s) reste Ag(s) \rightarrow il tombe au fond de la cuve
anode soluble donc tout se détruit

Et si il y avait des ions Ag⁺? À V_C

se réoxyderaient-ils en Ag? Oui, heureusement il y en a pas!

↳ V_C dans domaine de prédominance de Ag. (voir courbe en ---)

Exercice 9

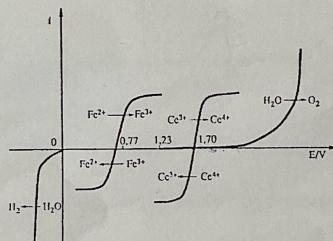
9. DOSAGES POTENTIOMÉTRIQUES

La manipulation consiste à doser les ions ferreux Fe(II) par des ions cerrique Ce(IV) à $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Le volume de la prise d'essai initiale est de $V_0 = 20 \text{ mL}$. Le pH de la solution est fixé à 0.

Données thermodynamiques :

$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,70 \text{ V}$; $E^\circ (\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

Données cinétiques :



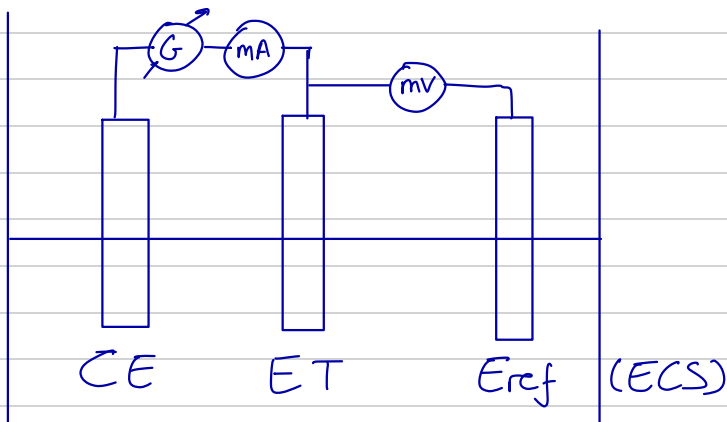
Parmi les nombreuses méthodes électrochimiques, on peut choisir de réaliser un dosage potentiométrique classique à intensité nulle. On peut également réaliser un montage potentiométrique à intensité constante non nulle ce qui consiste à imposer une intensité constante entre deux électrodes identiques par exemple de platine et à mesurer la différence de potentiel entre ces deux électrodes en fonction du volume de réactif versé.

Il est important de remarquer dans les deux cas que les variations de concentrations tiennent à la réaction de dosage, l'électrolyse réalisée entre les deux électrodes ne formant ni ne consommant aucune espèce car l'intensité choisie est soit nulle soit très faible.

I. Préliminaires : courbes intensité-potential à différents instants du dosage

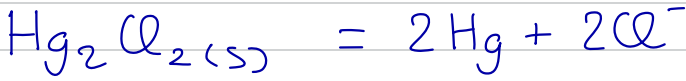
- 1. Donner le montage permettant de tracer les courbes iE de systèmes rédox en solution aqueuse sur une électrode de platine.

1.



Rem : ECS : $\text{Hg}_{(l)} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s), \text{K}^+, \text{Cl}^-(\text{sat})$

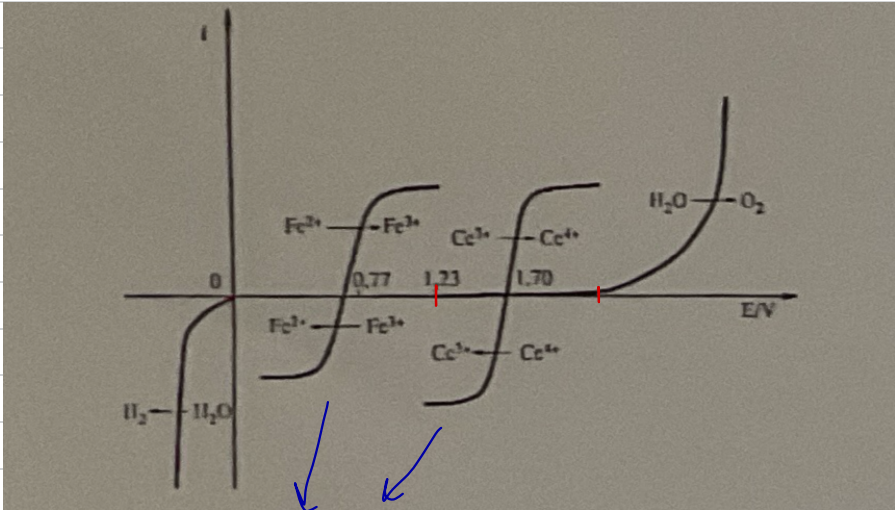
Potentiel fixe car, saturée en $\text{Cl}^- \rightarrow$ concentra^o
 solution fixe.



ou $[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s}$

- 2. En analysant les données cinétiques, que peut-on dire des systèmes Fe(III)/Fe(II) et Ce(IV)/Ce(III) sur Pt en oxydation et en réduction. Qu'en est-il des couples d'oxydation et de réduction de l'eau sur platine.
- 3. En supposant que l'on enregistre à l'aide du montage précédent (1.) les courbes i-E à différents instants du dosage correspondant à divers volumes V en ions cerrique, donner l'allure du tracé obtenu pour $V = 0$ mL de solution titrante versée, puis pour $V = V_{\text{eq}}/2$, $V = V_{\text{eq}}$, $V = 3/2 V_{\text{eq}}$. V_{eq} étant le volume équivalent en ions cerrique nécessaire pour le dosage des ions fer (II).

le polo
 ↓
 (drawing)
 r v



La courbe i-E traverse verticalement

l'axe des abscisses \rightarrow couples rapides.

• Pour l'eau sur le platine : calcul des surpotentiels.

M) Qd on a qu'une demi-courbe \rightarrow

point
méthode

(pH=0 cf. énergie)
 \downarrow

$$\eta_{As} = V_A - E_N(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1,8 - 1,23 = 0,57 \text{ V} \neq 0$$

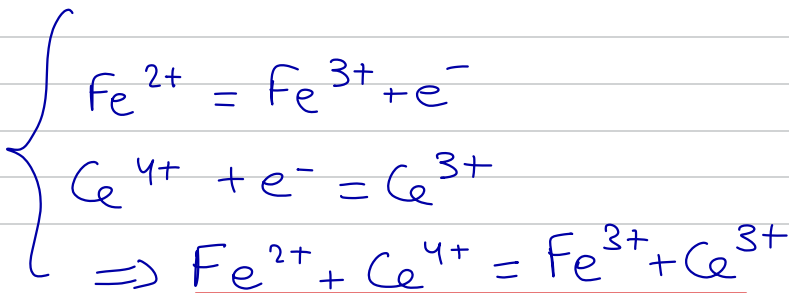
système lent.

$$\eta_{Cs} = V_C - E_N(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} \rightarrow \text{couple rapide}$$

3). Les concentrations des espèces ne

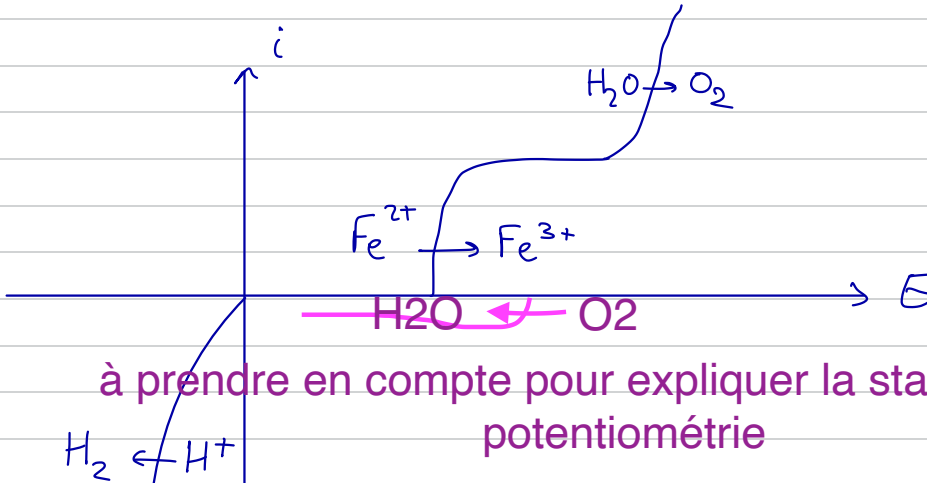
varient pas lorsqu'on trace $E-i$,

c'est la réaction de titrage qui dans cette question fait varier les concentrations.



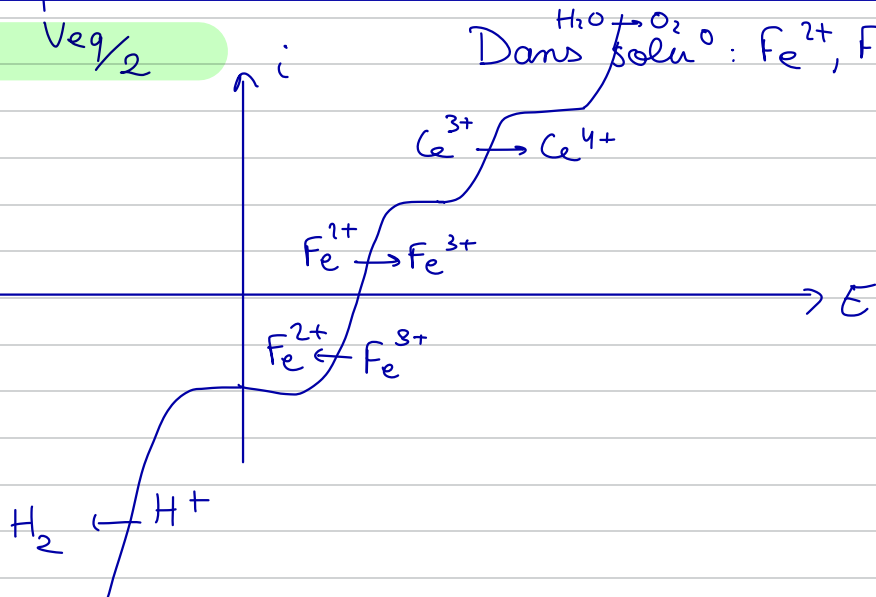
$$k^{\circ} = 10^{\frac{1}{0,06} (E^{\circ}(\text{Ce}) - E^{\circ}(\text{Fe}))}$$

$V = 0 \text{ mL}$: Dans le bēcher Fe^{2+} , H^{+}

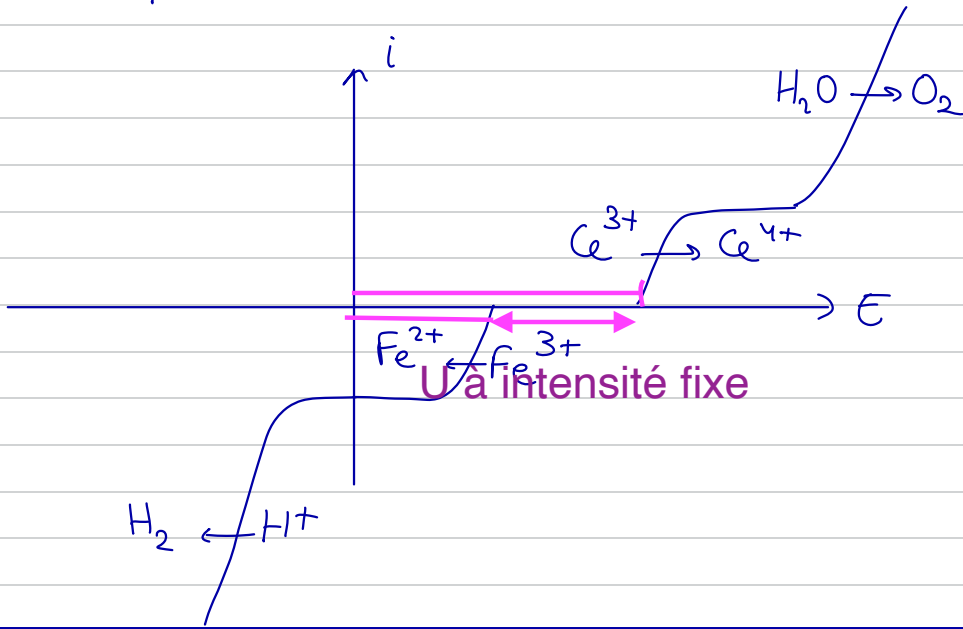


à prendre en compte pour expliquer la stabilisation cf potentiométrie

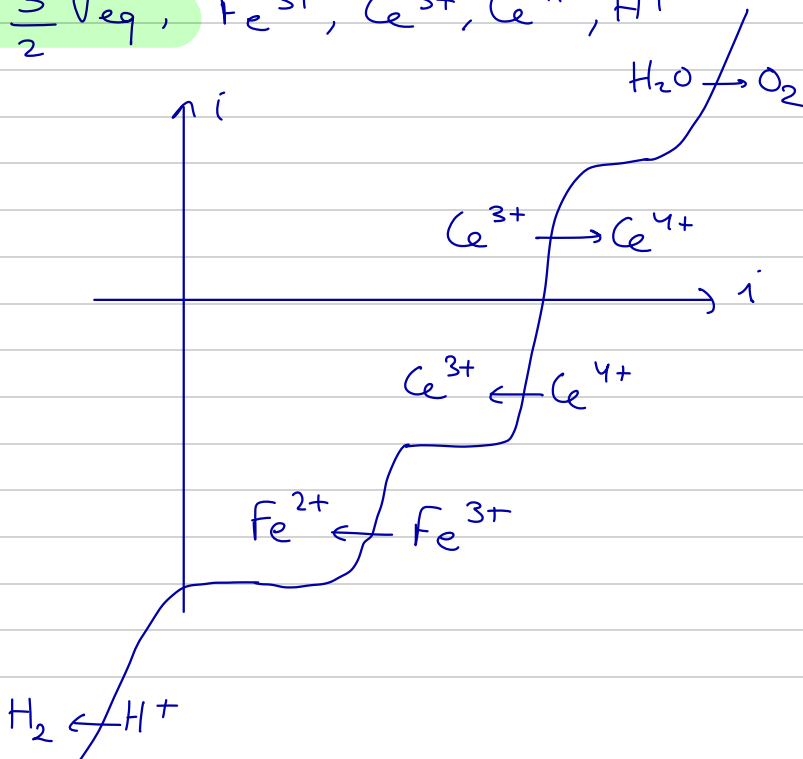
$V = V_{\text{eq}}/2$ Dans solu^o : Fe^{2+} , Fe^{3+} , H^+



$V = V_{eq} : Fe^{3+}, Ce^{3+}, H^+$



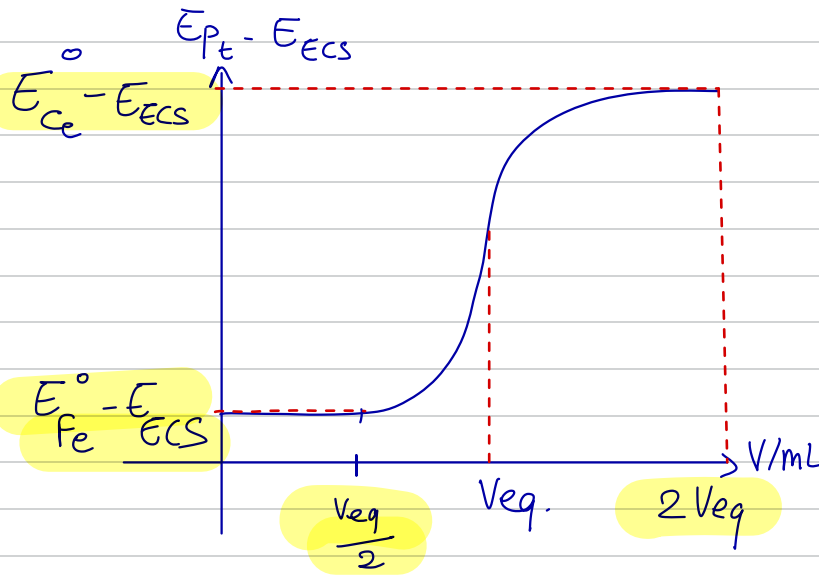
$V = \frac{3}{2} V_{eq}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, H^+$



Potentiométrie → il faut des couples rapides

(Pourquoi ça met 1gtps à stabiliser à $i=0$?)
↳ On agite et on introduit O_2
il faut ajouter le couple O_2 , on atteint alors un potentiel mixte avec O_2 .

Electrodes de ref → Sinon PE
Ag (si ions Ag^+ en solution)
Verre (pH métrie)



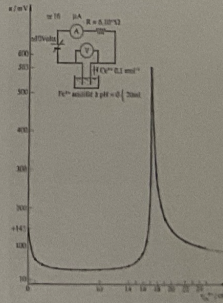
Potentiométrie aller jusqu'à $2V_{eq}$
cf. cours sup

II. Dosage potentiométrique à $i = 0$

- 1. C'est le montage classique utilisé en TP. Donner le schéma du montage utilisé en détaillant les électrodes.
- 2. Quelle est l'allure de la courbe de dosage obtenue. Préciser ce que l'on porte en abscisse et en ordonnée, et les points remarquables.
- 3. A l'aide des courbes du I.3., expliquer les valeurs de potentiel prises par l'électrode de platine pour $0 < V < V_{eq}$ et $V > V_{eq}$.
- 4. Étude aux points particuliers $V = 0$ mL et $V = V_{eq}$.
 - Que dire du potentiel pris par l'électrode de platine en chacun de ces deux points. (On s'appuiera sur les courbes du I.3.)
 - Lorsque l'on réalise la manipulation, le potentiel de l'électrode de platine se stabilise après quelques minutes à $V = 0$ mL. Suggérer une interprétation. On pourra admettre que la solution contient du fait de l'agitation une faible quantité de O_2 dissous et que la surtension cathodique sur Pt pour le couple (O_2, H_2O) est $\eta_c(i=0) = -0,3$ V.

III. Dosage potentiométrique à intensité constante non nulle.

Deux électrodes de platine, traversées par un courant d'intensité constante égale à $16 \cdot 10^{-4}$ A, plongent dans la solution. On mesure la différence de potentiel u entre ces deux électrodes. La courbe expérimentale $u = f(V)$ est donnée ci-dessous.



- 1. Justifier l'allure de la courbe expérimentale $u = f(V)$. En déduire le principe de cette méthode indicatrice en expliquant clairement à l'aide des courbes du I.3. l'ordre de grandeur de la tension u mesurée à différents instants du dosage.
- 2. Quelle est la concentration en ions $Fe(II)$ dans la solution.

