

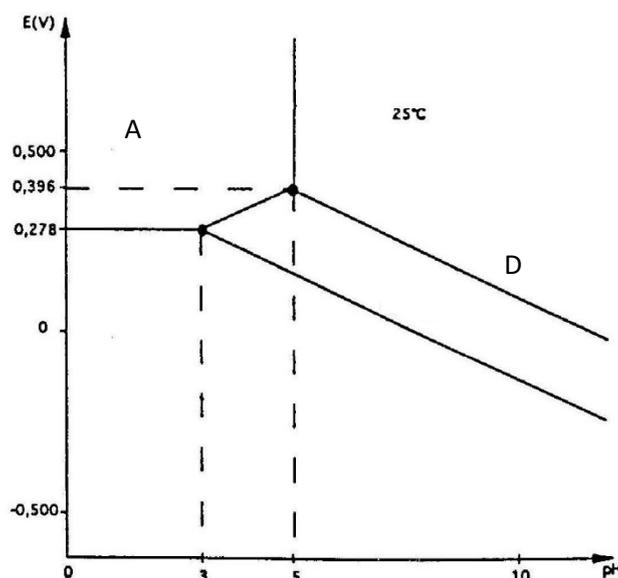
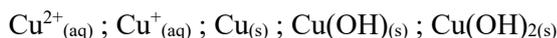
# Diagramme E-pH

Avez-vous bien révisé le diagramme E-pH du fer ?

## Exercice 1 : Lecture du diagramme E-pH du cuivre. (Classique ; questions à savoir faire absolument)

- Données :**
- $(RT/F) \cdot \ln(X) = 0,059 \cdot \log(X)$  à 25 °C.
  - Produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14$
  - Potentiels standard (à  $pH = 0$ ) :
    - \*  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ : E^\circ_1 = 0,154 \text{ V}$
    - \*  $\text{Cu}^+ / \text{Cu} : E^\circ_2 = 0,520 \text{ V}$

On donne ci-contre le diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du cuivre, tracé pour une concentration totale en élément cuivre dissout  $C_t = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  et en prenant en compte les espèces suivantes :



- 1- En justifiant brièvement, identifier chacun des domaines repérés de A à D et préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou de stabilité.

Dans la suite du texte, une espèce chimique sera désignée par la lettre de son domaine.

- 2- Une espèce parmi celles prises en compte ci-dessus n'apparaît pas sur le diagramme. Laquelle et pourquoi ? Ecrire l'équation bilan de la réaction qui explique l'absence de cette espèce et déterminer sa constante en fonction des données, puis numériquement.
- 3- Le potentiel de la frontière A/B ne dépend pas du pH : expliquer qualitativement pourquoi et déterminer sa valeur théorique en fonction des données. Confronter au diagramme.
- 4- La frontière A/C est de pente positive contrairement aux frontières D/C et C/B. Expliquer qualitativement et déterminer la valeur théorique de la pente de la frontière A/C. Vérifier la cohérence avec le diagramme.
- 5- Par simple lecture du diagramme ou, si cela n'est pas possible, par un calcul thermodynamique, déterminer
- 5a-** les potentiels standard des couples  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}(\text{OH})$  et  $\text{Cu}(\text{OH}) / \text{Cu}$ .
- 5b-** les produits de solubilité des hydroxydes  $\text{Cu}(\text{OH})$  et  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .
- 6- Ecrire l'équation bilan de la réaction  $A + B = C$ . Comment appelle-t-on ce type de réaction ? En quel(s) point(s) du diagramme observe-t-on un équilibre entre ces trois espèces ? Déterminer la constante d'équilibre associée à l'aide du diagramme.

Expliquer l'influence du pH sur cet équilibre. Comment se manifeste cette influence sur le diagramme ?

- 7- En vous justifiant et en écrivant les éventuelles réactions chimiques mises en jeu, déterminer si le cuivre métallique est :

7a- attaqué par un acide fort non oxydant comme l'acide sulfurique dilué ?

7b- stable dans l'eau pure désoxygénée ?

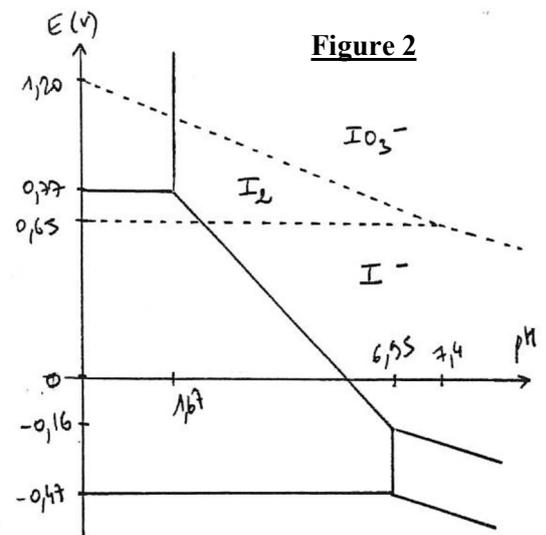
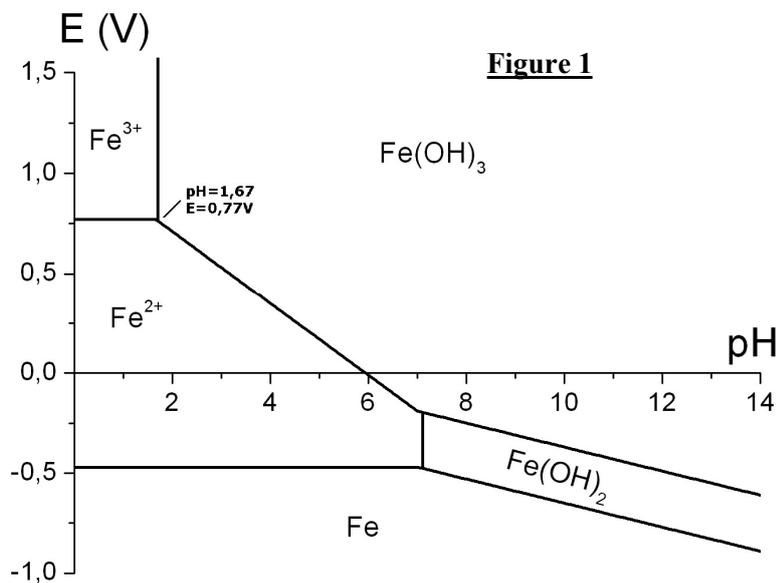
7c- stable dans une solution aqueuse aérée ?

8- Bonus : Savez-vous quelle forme du cuivre constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits et aux coupoles recouvertes de cuivre des bâtiments anciens ?

## Exercice 2 : Utilisation des diagrammes E-pH du fer et de l'iode. (Qu. 2 et 3 difficiles mais il faut essayer !)

Donnée :  $(RT/F) \cdot \ln(X) = 0,059 \cdot \log(X)$  à 25 °C.

On fournit ci-dessous le diagramme potentiel-pH du fer, tracé à 25°C pour une concentration totale en fer dissout  $C_t = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (figure 1). On rappelle que les hydroxydes sont des espèces solides.



- Déterminer les concentrations relatives en  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$  et  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  à  $\text{pH} = 1$ , lorsque le point caractéristique du système se trouve :
  - à la frontière entre les domaines de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$
  - à 0,01 V au-dessus ou en dessous de cette frontière
  - à 0,10 V au-dessus ou en dessous de cette frontière
  - à 0,50 V au-dessus ou en dessous de cette frontière

Comment peut-on faire varier le potentiel d'une solution à pH fixé ?

- Dans cette question, on considère une solution contenant au total 0,1 mol/L de fer et préparée initialement dans l'état ( $\text{pH} = 1,0$  ;  $E = 0,27 \text{ V}$ ). On ajoute alors des cristaux de soude dans cette solution. Tracer sur le diagramme l'évolution du point représentatif du système lorsque le pH s'élève jusqu'à 10, la dilution étant négligée. On montrera en particulier que le potentiel reste d'abord fixe puis se met à chuter à partir d'un certain pH dont on donnera la valeur approximative par lecture graphique.
- Reprendre la question 2 lorsque la solution est initialement préparée dans l'état ( $\text{pH} = 1,0$  ;  $E = 1,27 \text{ V}$ ).
- On s'intéresse à l'iode, que l'on peut trouver en solution aqueuse sous les formes :  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  ;  $\text{I}^{-}_{(\text{aq})}$  ;  $\text{IO}_{3}^{-}_{(\text{aq})}$ . En notant  $C_t$  la concentration atomique totale en iode et en supposant connus les potentiels standard utiles, déterminer les équations des frontières du diagramme E-pH de l'iode.

5- On s'intéresse maintenant à de possibles réactions entre d'iode et le fer en milieu tamponné. Pour analyser la situation (réaction possible ou absence de réaction, caractère quantitatif ou non, espèces majoritaires à l'équilibre, potentiel d'équilibre), on utilise des diagrammes potentiel- $pH$  de ces deux espèces que l'on superpose sur figure 2 ; pour plus de lisibilité, les espèces prédominantes du fer n'ont pas été indiquées mais on pourra se référer au diagramme fourni plus haut.

En vous appuyant sur ce diagramme et en justifiant, remplir le tableau ci-dessous ; on prendra soin, si nécessaire, de discuter selon le réactif qui est en excès. Comment doivent être choisies les concentrations de tracé de ces diagrammes ? Ce choix est-il déterminant pour l'analyse ?

Réactifs	$pH$	Equation bilan de l'éventuelle réaction	Réaction quantitative ? limitée ?	Espèce de chaque couple prédominante à l'équilibre	Solides présents à l'équilibre	Potentiel d'équilibre $? < E_{eq} (V) < ?$
$Fe^{2+} ; I_2$	1					
$Fe^{2+} ; I_2$	5					
$Fe^{2+} ; I^-$	1					
$Fe ; I^-$	5					
$Fe ; I_2$	1					
$Fe ; I_2$	5					

### Exercice 3 : Pile au lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques. Ce type de pile est constitué d'une borne positive en dioxyde de manganèse  $MnO_2$  et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ( $LiPF_6$ ) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions  $Li^+$  (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement  $MnO_2 / MnO(OH)$  et  $Li^+ / Li$ .

- 1- Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que sa fem théorique initiale. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique ?
- 2- Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que la quantité  $n_e$  d'électrons que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité  $Q$  (exprimer en C puis en A.h) qu'elle peut fournir.
- 3- Exprimer la capacité massique  $C_m$ , c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en Ah/kg) s'élèvent respectivement à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag)
- 4- Calculer (en années) l'autonomie de l'année. Quand est-elle usée ?

#### Données :

Masse de l'électrode en lithium : 2,0 g      Courant débité par la pile :  $I = 0,10 \text{ mA}$

Masses molaires atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) : Li : 6,94      Cl : 35,5

1 Faraday =  $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$