

Diagramme E-pH

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

Exercice 1 : 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 $\text{MnO}_2 / \text{MnO}(\text{OH})$ 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 : $I = 0,10 \text{ mA}$

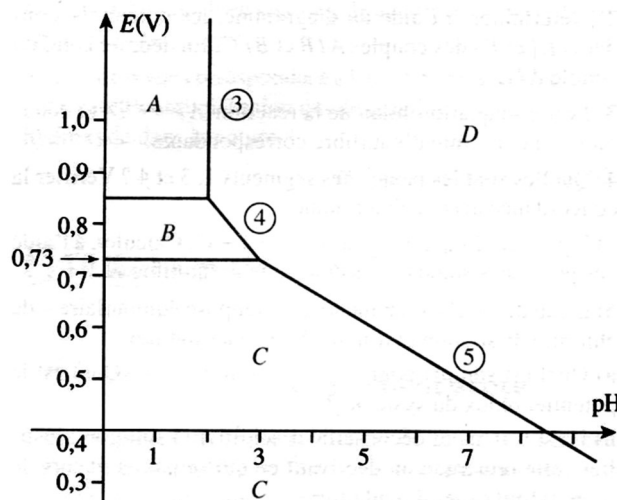
Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : Li : 6,94 Cl : 35,5

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

Exercice 2 : Lecture du diagramme E-pH du mercure.

Le document ci-après représente le diagramme $E = f(\text{pH})$ de l'élément mercure à 25°C . Il est tracé avec les conventions suivantes.

- La concentration totale en atomes de mercure dissous, C_{tra} , est égale à 10 mmol.L^{-1} en l'absence de phase solide ;
- La frontière entre espèces dissoutes correspond à l'égalité des concentrations en atomes de mercure ;
- En ne considérant que les 4 espèces chimiques suivantes : mercure métal (Hg liquide pur), oxyde de mercure II HgO (solide pur), ion mercure II Hg^{2+} (en solution) et ion mercure I Hg_2^{2+} (en solution)
- En prenant $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ V}$



- 1- Identifier chacun des domaines repérés par A, B, C et D en précisant s'il s'agit d'un domaine de stabilité ou de prédominance de l'espèce considérée.
- 2- Déterminer, à l'aide du diagramme, les potentiels standards E_1° et E_2° des couples $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$.
- 3- Ecrire l'équation bilan de la réaction $A \rightarrow D$ et déterminer le produit de solubilité correspondant.
- 4- Quelles sont les pentes des segments 4 et 5 ? Vérifier la concordance avec le diagramme.
- 5- Equilibrer l'équation redox $B = C + D$ et déterminer sa constante d'équilibre.
- 6- Représenter les droites Δ et Δ' limitant le domaine de stabilité de l'eau avec la convention $P(\text{H}_2) = P(\text{O}_2) = P^\circ$ (couples $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{eau}-1}^0 = 1,23 \text{ V}$ et couple $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2$)
 - a- Le métal mercure est-il attaqué par un acide fort non oxydant?
 - b- Existe-t-il une espèce pouvant oxyder l'eau?
 - c- Quelles espèces peuvent être oxydées par l'oxygène de l'air O_2 ?

Exercice 3 : Séparation des métaux cobalt – nickel – cuivre

Données à 25 °C : $RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$ –
 $E^\circ(\text{HClO} / \text{Cl}^-) = 1,48 \text{ V}$ – $pK_a(\text{HClO} / \text{ClO}^-) = 7,5$

On s'intéresse à un alliage constitué de nickel, de cobalt et de cuivre métalliques (au nombre d'oxydation 0). Notre objectif est de séparer, par une méthode chimique, les trois métaux présents dans cet alliage. On dispose pour cela de trois solutions : un acide fort concentré à anion non oxydant (type HCl), une base forte concentrée (type KOH) et une solution concentrée d'acide hypochloreux HClO, de $pH < 3$.

- 1- On s'intéresse aux propriétés oxydantes de HClO ; montrer que, dans le domaine $pH < 3$, la frontière de prédominance du couple redox $\text{HClO} / \text{Cl}^-$ s'écrit : $E_f = 1,48 - 0,03 \text{ pH}$ (en V). Jusqu'à quel pH ce résultat reste-t-il valable ?
- 2- Les diagrammes potentiel-pH simplifiés du cuivre, du nickel et du Cobalt sont donnés ci-dessous, pour une concentration de trace $C_i = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. En vous appuyant sur ces diagrammes ainsi que sur les propriétés des solutions à votre disposition, proposer un procédé de séparation chimique des métaux de l'alliage, sachant que l'on souhaite extraire chaque métal sous une forme solide (éventuellement oxydée). Les équations des réactions chimiques mises en jeu seront écrites et les formes solides obtenues après traitement seront précisées dans la réponse.

