

LC8 : Diagrammes en électrochimie

Lucie Marpaux, Léo Corne

Element imposé

Diagramme E-pH et E-pL

Introduction pédagogique

Niveau PCSI

Prérequis :

- Oxydoréduction en milieux aqueux (Degré d'oxydation, potentiel standard, potentiel apparent, Nernst) (PCSI)
- Equilibres acido-basiques (PCSI)
- Diagrammes de prédominances/d'existence (PCSI)
- Précipitation/complexation (PCSI)

Difficultés :

- Conventions de tracé
- Lire un diagramme
- Superposer des diagrammes

Biblio :

- Pourbaix
- Fosset PCSI
- HPrépa
- Dessanges-leveque
- Sites Lecomte/ Vérot

Activités liées

- TP : Dosage de Winkler, tracer E-pH du fer, tracer E-NH₃ de l'argent
- TD : tracer et étudier des E-pH (Zn, Mn...)
- Activité documentaire : hydrométallurgie du zinc

Objectif : Surmonter les difficultés et faire comprendre aux élèves que les diagrammes sont des outils thermo.

Introduction

Ce qu'on a vu avant. $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

$$E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E_{MnO_4/Mn^{2+}} + 0,06/5 \log \left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]^5} \right)$$

T=25°C=298 K

$$D'où $E_{MnO_4/Mn^{2+}} = E_{app} + 0,06/5 \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]^5} \right)$$$

Objectif donné à l'oral

1 Tracé de diagrammes E-pH

Projection Fosset PCSI de diagramme de prédominance puis passage en E pH et histoire avec Pourbaix

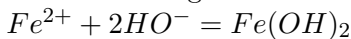
1.1 Méthode pour un élément

Méthode :

— Inventaire des espèces : Fe, Fe^{2+} , ...

— Déterminer le degré d'oxydation

On fait un diagramme sans les pentes : juste DO = f(pH)



1.2 Tracé des frontières

Projeté des conventions de tracé Convention simple : Ex : I2/I- , [I2]frontière=[I-]frontière=ctra

Convention en espèces : [I2]frontière=[I-]frontière=ctra/2

Convention atomique : 2[I2]frontière=[I-]=ctra/2

E-pH du fer

Etude des frontières : Convention simple Frontière horizontale Fe^{2+}/Fe : $Fe^{2+} = Fe$ On est à l'équilibre donc on peut écrire Nernst : Le fait avec exemple du Fer

Frontière verticale : $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$ $Fe(OH)_2 = Fe^{2+} + 2 OH^-$ pKs=15.1

$[OH^-] = K_e/[H_3O^+]$ $[Fe^{2+}] = c$ tra

Calculs etc jusqu'à pH= 7.45

Frontière en fonction affine du pH : $Fe(OH)_2/Fe$

Continuité du potentiel aux frontières :

On peut tracer en pH mais aussi en pOH etc jusqu'à pL (généralisation) Projection d'un diagramme E-pL

1.3 E-pH en milieux aqueux

Projection des couples de l'eau et du diagramme et superposition du diagramme du fer

2 Utilisations et applications

2.1 Corrosion

Citation sur la corrosion et cout de la corrosion (Pourbaix) puis projeté diagramme du fer et eau

Définition zones d'immunité, de corrosion, passivation

2.2 Lixiviation du cuivre

Diagramme cuivre, fer, eau avec protocole et fleches sur le diagramme

3 Conclusion

4 Question

- Comment obtenir pL à partir de pH? Et pL généralisation de pH ou pH cas particulier de pL? pH cas particulier
- Comment tracer le pOH? Miroir Miroir
- Pourquoi le Fer par rapport à un autre élément? Hesitation avec Cuivre mais pour le cuivre on a une dismutation.
- Si la concentration n'est pas à l'équilibre on ne peut pas utiliser le diagramme? Si en attendant l'équilibre
- Potentiel existe dans un système hors équilibre? Oui potentiel pas de Nernst
- Qu'est ce qu'une zone? Entre les frontières
- Comment on fait pour prévoir qu'on aura une frontière horizontale? Car dépend pas du pH, que échange d'électron

5 Retour

Pour les zones d'immunités (différents de phénomènes), pas dire élément (pourquoi?) et pas parler solubilité Il y a stabilité dans l'eau et dans l'eau oxygéné (pas pareil)

Attention en PCSI il n'y a pas de E-pL mais le mettre en E-pL.

Faire le lien compétence du programme et TD/TP

E-pL : Au (avec présence de CN) ou hydrométallurgie du zinc.

Ne pas faire la partie corrosion (se fait avec courbe i-E parce que passivation se voit pas sur diagramme E-pH)

Une fois que les FeOH_3 ont précipité enlever le diagramme du Fer.

Pas oublier la nature des espèces