

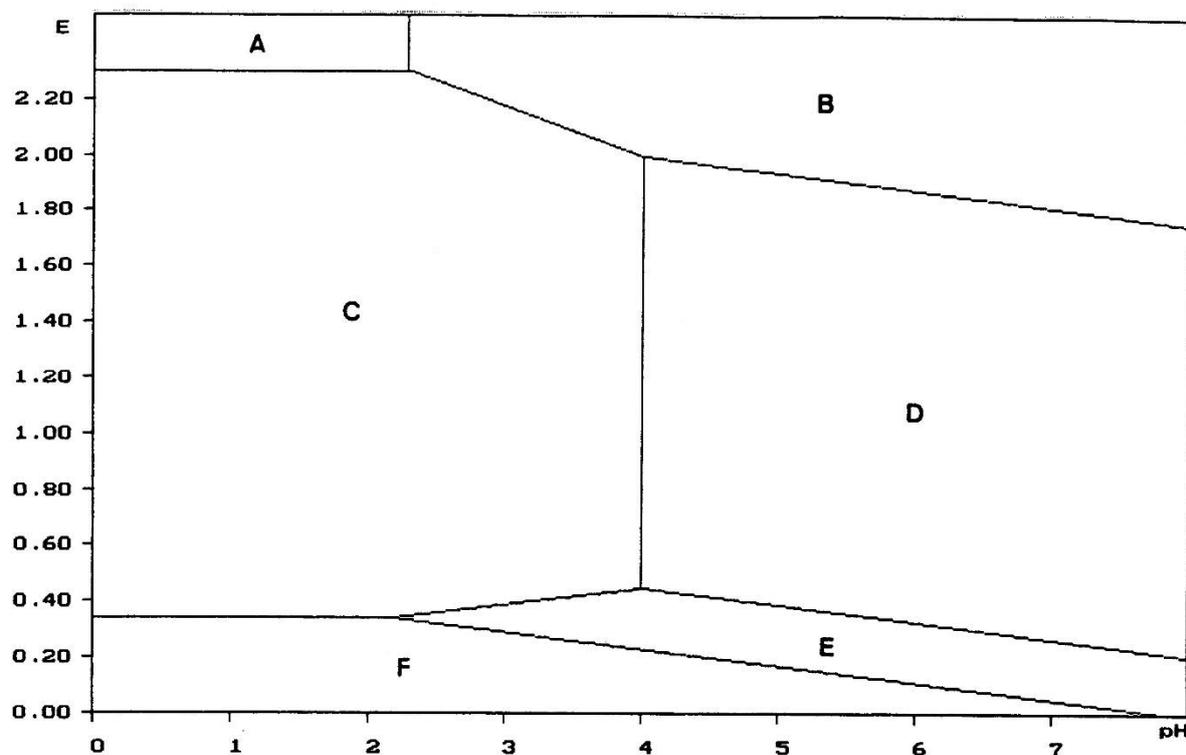
## COMPOSITION D'UNE CERAMIQUE SUPRACONDUCTRICE

Les céramiques supraconductrices de formule générale  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  figurent parmi les plus étudiées. Ces solides contiennent des anions oxydes, et des cations  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , ainsi que des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{3+}$ , en proportions variables.

### A Diagramme potentiel-pH du cuivre à 25°C

La figure 3 représente le diagramme potentiel-pH du cuivre, relatif aux espèces  $\text{Cu}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ ,  $\text{CuO}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cu}^{3+}(\text{aq})$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{s})$ . Le tracé a été effectué pour une concentration totale en espèces dissoutes de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Certaines données numériques nécessaires au tracé sont fournies en fin de partie.

17. Attribuer à chacune des espèces son domaine de prédominance ou d'existence (noté A, B, C, D, E et F).
18. Justifier, sur deux exemples bien choisis, le choix de l'emploi du terme « prédominance » ou « existence ».
19. Justifier les valeurs des pentes des segments séparant les domaines relatifs des espèces du cuivre(II) et du cuivre (III).
20. Écrire les équilibres entre les espèces dont les domaines sont séparés par des verticales.
21. Calculer la constante de l'équilibre correspondant à la verticale d'équation :  $\text{pH} = 4$ .
22. A partir des données fournies, déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  à 25°C.
- 22-bis. Tracer, sur le diagramme fourni en annexe, la droite représentant les variations du potentiel du couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  en fonction du pH (la pression en  $\text{O}_2$  sera prise égale à 1 bar).
23. Quelle réaction observe-t-on pour les ions  $\text{Cu}^{3+}$ , en solution aqueuse, à  $\text{pH} = 0$  ?
24. Cette réaction n'est pas observée à froid. Comment interpréter ce phénomène ?



## B Détermination expérimentale de la composition du supraconducteur

**Données : Potentiels standard** (à pH = 0) :

$$E^\circ(\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}) = 2.3 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.17 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{CuO}(\text{s})) = 2.44 \text{ V};$$

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2(\text{dissous})/\text{I}^-) = 0.62 \text{ V}; E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.09 \text{ V}$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : (RT/F)\text{Ln}x = 0,06\log x$$

$$\text{Produit de solubilité de CuI(s)} : K_s = 10^{-12}$$

**Masses molaires atomiques** ( en g.mol<sup>-1</sup>):

Y : 88.9 ; Ba : 137.3 ; Cu : 63.5 ; O : 16 ; Ti : 47.9.

La détermination expérimentale de la composition du supraconducteur peut s'effectuer en réalisant les deux expériences décrites ci-dessous :

**Expérience 1** : 178 mg de solide sont dissous à chaud dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser 26.7 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 mol.L<sup>-1</sup> pour doser le diiode formé.

**Expérience 2** : 178 mg de solide sont dissous à froid dans 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique molaire. On ajoute ensuite un excès d'iodure de potassium. On observe alors la formation d'un précipité d'iodure cuivreux CuI et l'apparition de diiode. Il faut verser, cette fois, 35.6 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0.03 mol.L<sup>-1</sup> pour doser le diiode formé.

**25.** Sous quel(s) degré(s) d'oxydation se trouve le cuivre après dissolution du solide dans l'acide chlorhydrique, dans chacune des deux expériences ? Justifiez vos réponses en utilisant les résultats des questions **23** et **24**.

**26.a-** En rajoutant sur le diagramme une droite relative au couple I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>, justifier que Cu<sup>3+</sup> soit instable en présence d'ions iodures. Ecrire la réaction attendue. En calculer la constante et conclure.

**26.b-** Compte tenu de la présence d'iodure cuivreux CuI observée lors des expériences, en déduire la réaction, non lisible sur le diagramme E/pH, qui se produit à partir des ions Cu<sup>2+</sup>. Pourquoi cette réaction n'est-elle pas prévisible à l'aide du diagramme E/pH ? Calculer sa constante.

**27.** Etablir les tableaux d'avancement pour les réactions se produisant lorsqu'on ajoute un excès d'iodure de potassium à la solution obtenue dans l'acide chlorhydrique, dans chacune des expériences, en considérant que seul I<sub>2</sub> dissous est formé dans ces conditions (souci de simplification).

**28.** Justifier l'emploi du thiosulfate de sodium pour le dosage du diiode. Comment observer l'équivalence d'un tel dosage ?

**29.** Ecrire la réaction se produisant, au cours du dosage, entre le diiode et le thiosulfate.

**30.** Montrer que le mode opératoire utilisé permet de déterminer la composition du solide en ions Cu<sup>2+</sup> et Cu<sup>3+</sup>.

**31.** Déterminer la quantité totale d'ions cuivre contenue dans l'échantillon solide utilisé.

**32.** Déterminer les quantités d'ions Cu<sup>2+</sup> et Cu<sup>3+</sup> contenus dans l'échantillon solide utilisé.

**33.** Déterminer la valeur de x dans la formule du supraconducteur étudié YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>.