

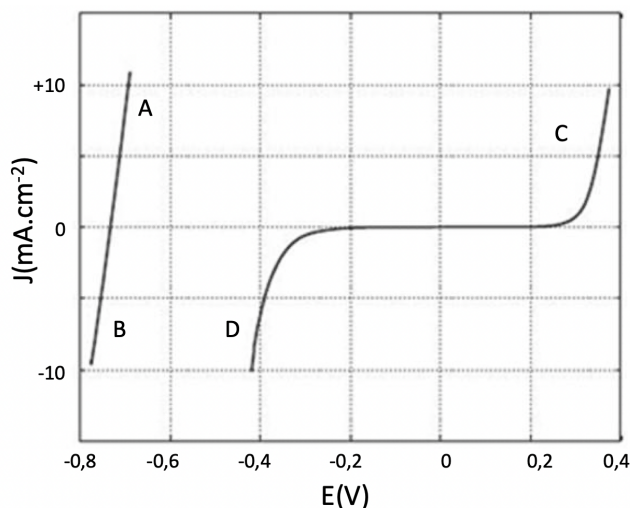
Préparation au DS n° 6

Chimie

1 — Découverte du baryum — banque PT 2022

Le baryum ${}_{56}\text{Ba}$ ($M = 137 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est utilisé pour piéger les gaz résiduels dans les tubes à vide, lors de la désoxydation de la fonte ou encore pour former des alliages. Les composés ioniques du baryum sont utilisés dans diverses fabrication industrielles : céramiques, peintures, verres, caoutchouc... En médecine, le sulfate de baryum est également une substance de marquage en radiographie.

Le baryum a été découvert en 1808 par le chimiste Davy au moyen d'un système électrochimique inspiré de la pile voltaïque. À l'origine, la pile Volta est constituée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc alternés et séparés par du carton imbibé d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4).

FIGURE 1 – Courbes $i = f(E)$ du cuivre et du zinc

1. Quelles sont les réactions électrochimiques se déroulant dans la pile de Volta? En déduire l'équation de la réaction globale qui a lieu au sein de la pile.
2. Indiquer le rôle de la solution aqueuse d'acide sulfurique dans l'empilement.
3. Faire un schéma simplifié mais détaillé de la pile en ne représentant d'un seul disque de cuivre et un seul de zinc.
4. On s'intéresse à une pile Volta constituée de 10 éléments ($\text{Cu}, \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}), \text{Zn}$) associés en série. Chaque disque métallique présente une surface de 10 cm^2 . Les activités des espèces étudiées seront considérées égales à 1. Le schéma figure 1 représente les courbes $i = f(E)$ du cuivre et du zinc en solution aqueuse acidifiée. Indiquer les réactions pouvant se produire en A, B, C et D.
5. Définir un système rapide. Indiquer si les systèmes étudiés sont lents ou rapides.
6. Quelle est la valeur de la tension à vide de la pile?
7. Donner la relation entre la tension à vide d'une pile et l'enthalpie libre de réaction.
8. La tension à vide mesurée aux bornes de cette pile est de 5,2 V. Expliciter cette valeur.
9. Calculer la tension aux bornes de pile en prenant en compte les chutes de tension ohmique et cinétique sachant que cette pile constituée de 10 éléments débite un courant d'intensité 100 mA. On pourra considérer que la résistance de chaque disque en carton équivaut à 1 ohm.
10. Calculer la puissance fournie par la pile dans les conditions de fonctionnement de la question précédente.
11. On constata que dans ces piles Cu/Zn la tension baissait de manière drastique au cours de leur fonctionnement. Proposer une explication à cette chute de tension.
12. La pile Volta a ensuite été améliorée en remplaçant la solution d'acide sulfurique par une solution de sulfate de cuivre. Expliquer en quoi consiste cette amélioration.

Données

Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Potentils standard : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$.

2 — Récupération de l'or résiduel dans des effluents — CCINP PSI 2022

Suivant le domaine d'activité, les effluents traités peuvent contenir de l'or qu'il est économiquement intéressant de récupérer avant l'acheminement vers le décanteur.

Une électrolyse sélective permet de récupérer l'or solide Au(s) par réduction des ions aurocyanure $^1 \text{Au(CN)}_2^-$. Le choix du potentiel de la cathode est déterminant et doit être optimisé.

On se propose d'abord de relever la courbe intensité-potentiel du couple $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$ sur une électrode de platine. On réalise alors un montage qui contient un générateur de tension réglable e , un milliampèremètre (mA), un millivoltmètre (mV) et trois électrodes :

- une électrode en platine couverte d'or, aussi dénommée électrode de travail (E.T.), qui travaille ici seulement sur sa branche cathodique. C'est cette électrode qui sera étudiée;
- une électrode en métal inerte appelée contre électrode (C.E.), qui assure la circulation du courant;
- une électrode de référence (E.réf.) de potentiel connu et qui doit être traversée par un courant négligeable.

1. Faire le schéma du dispositif expérimental qui permet de relever la courbe intensité-potentiel du couple $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$ sur électrode de platine.
2. Quelle attention particulière faut-il prendre en terme d'impédance quant au choix du millivoltmètre?
3. Préciser la demi-équation rédox qui se produit sur l'électrode de travail en mode cathodique lors de la réduction des ions aurocyanure Au(CN)_2^- .
4. On rappelle que par convention, le courant I est compté positif de l'électrode de travail vers la solution. Préciser, sur votre schéma du dispositif expérimental, comment circule conventionnellement le courant électrique I et préciser son signe.

Le figure 1 représente une partie de la courbe intensité-potentiel du couple $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$ sur électrode de platine.

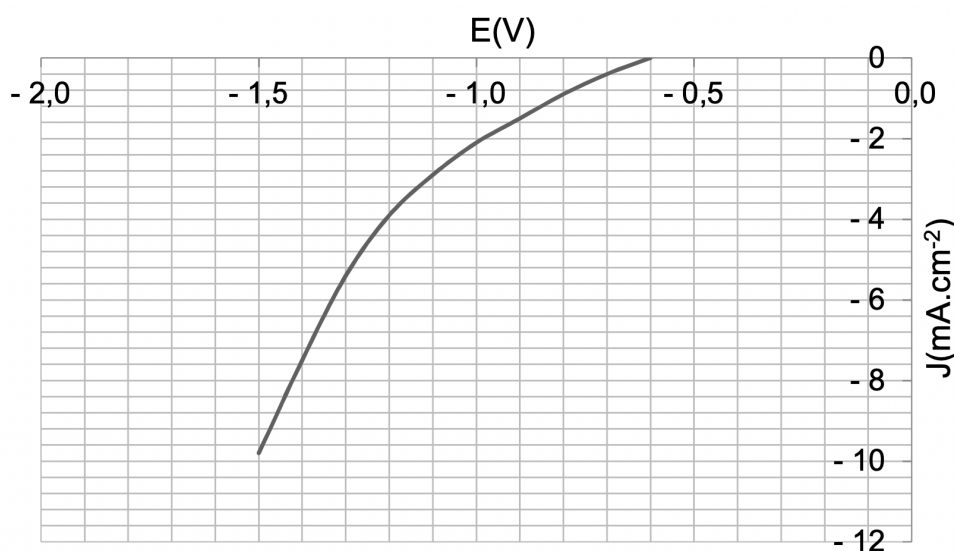


FIGURE 1 – Courbe intensité-potentiel du couple $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$ sur électrode de platine

5. Le couple $\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}$ sur électrode de platine correspond-il à un couple lent ou rapide? D'un point de vue cinétique, est-il préférable de fortement baisser le potentiel de la cathode en dessous de $-0,6 \text{ V}$ ou non? Éventuellement, quel est le risque d'imposer une valeur trop faible?

6. L'électrolyse d'un bain est effectuée pendant une durée Δt , en maintenant le potentiel de la cathode à $-1,4 \text{ V}$. On note S la surface de l'électrode de travail et J la densité du courant qui la traverse. On considère le rendement faradique de 100 %.

Préciser la valeur numérique de J exprimée en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$. Exprimer ensuite, en fonction de J , S , Δt , de la masse molaire $M(\text{Au(s)})$ et de la constante de Faraday F , la masse d'or solide $m(\text{Au(s)})$ récupérée.

7. Expliquer qualitativement l'impact de la surface S de l'électrode de travail sur le coût énergétique lié à la récupération d'une masse d'or donnée.

Données

Potentiel standard d'oxydoréduction à 298 K :

$$E^\circ(\text{Au(CN)}_2^- / \text{Au(s)}) = -0,6 \text{ V}.$$

1. On rappelle que les ions cyanures sont CN^- . Les ions aurocyanure Au(CN)_2^- sont formé par réaction d'ion or avec des ions cyanure.