

Préparation au DS n° 6

Chimie — solution

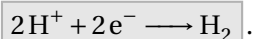
1 — Découvert du baryum — banque PT 2022

1. Les couples en jeu sont Zn^{2+}/Zn , Cu^{2+}/Cu , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et H^+/H_2 .

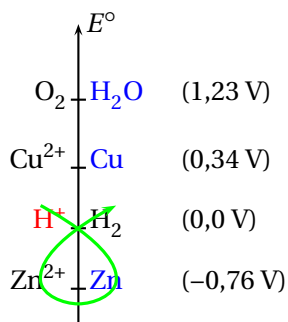
Réducteurs présents : Zn, Cu, H_2O .

Oxydant présent : H^+ .

Un seul oxydant est présent (le solvant), donc la seule réduction possible à la cathode est

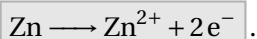


Plaçons les couples selon leurs potentiels standard, les réducteurs présents étant indiqué en bleu et les oxydants en rouge.

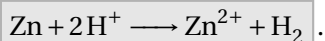


La réaction spontanée mettant en jeu H^+ comme oxydant peut se trouver à l'aide de la « règle du gamma » (il ne peut oxyder qu'une espèce de potentiel standard plus faible).

C'est donc l'oxydation du zinc que l'on observe à l'anode :



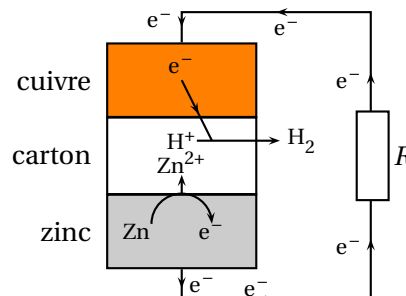
La réaction globale de fonctionnement de la pile est donc



2. L'acide sulfurique permet d'apporter des ions H^+ et SO_4^{2-} qui peuvent conduire l'électricité à travers les disques de cartons (qui jouent le rôle de pont salin ou de paroi poreuse).

3. Les électrons libérés par l'oxydation du zinc ne peuvent pas traverser le disque de carton ! Ils circulent donc à travers le circuit extérieur ; c'est l'électrode de cuivre (qui joue donc le rôle de cathode) qui les apporte afin de réduire les ions H^+ .

Schéma de la pile débitant sur un circuit extérieur représenté par une résistance R :



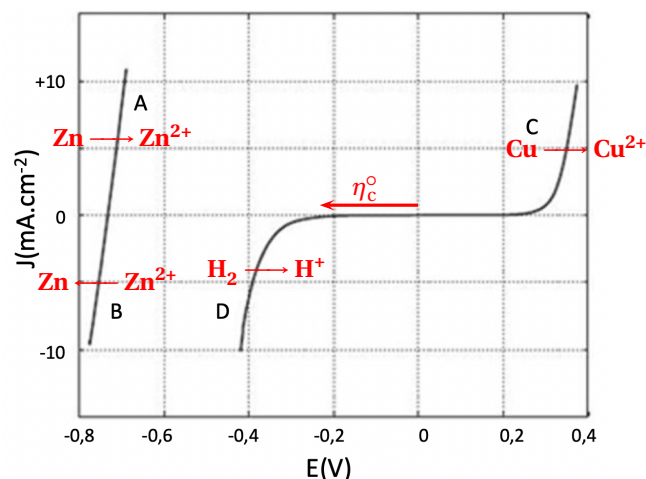
4. On utilise les valeurs des potentiels standard pour identifier les courbes.

A : oxydation du zinc selon $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

B : réduction du zinc selon $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$

C : oxydation du cuivre selon $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

D : réduction de l'eau selon $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$



5. Un système est rapide si le courant est non nul dès que $E \neq E_{\text{éq}}$, où $E_{\text{éq}}$ est le potentiel à l'équilibre donné par la loi de Nernst.

Un système lent est caractérisé par des surpotentiels à courant nul :

à l'anode $\eta_a^0 > 0$ tel que $i \approx 0$ pour $E_{\text{éq}} \leq E \leq E_{\text{éq}} + \eta_a^0$;

à la cathode $\eta_c^0 < 0$ tel que $i \approx 0$ pour $E_{\text{éq}} + \eta_c^0 \leq E \leq E_{\text{éq}}$.

Faute d'information sur les concentrations, nous prenons les activités des espèces en jeu égales à 1, ce qui revient à considérer $E_{\text{éq}} = E^\circ$.

Le système Zn^{2+}/Zn est rapide.

Le système Cu^{2+}/Cu est rapide pour l'oxydation. La réduction n'est pas représentée ici.

Le système H^+/H_2 est lent pour la réduction. Le surpotentiel η_c^0 est indiquée sur la figure.

6. La pile met en jeu l'oxydation du zinc à l'anode et la réduction de H^+ à la cathode.

La fém est donnée par la différence des potentiels à courant nul, soit ici

$$e_0 = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0 - (-0,76).$$

On a donc $U_0 = 0,76 \text{ V}$.

La pile étant constituée de 10 éléments assemblés en série, sa fém est $e_{0,\text{tot}} = 10U_0$, soit $U_{0,\text{tot}} = 7,6 \text{ V}$.

7. La tension à vide d'une pile est liée à l'enthalpie libre de réaction selon

$$\Delta_r G = -nFe_0,$$

où n est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction de fonctionnement.

Ici on a $\Delta_r = -2Fe_0$.

8. Il faut tenir compte du surpotentiel à courant nul de H^+/H_2 , soit $\eta_c^\circ = -0,24 \text{ V}$; on a alors

$$\begin{aligned} e'_0 &= (E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \eta_c^\circ) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= (0 - 0,24) - (-0,76) = 0,52 \text{ V}. \end{aligned}$$

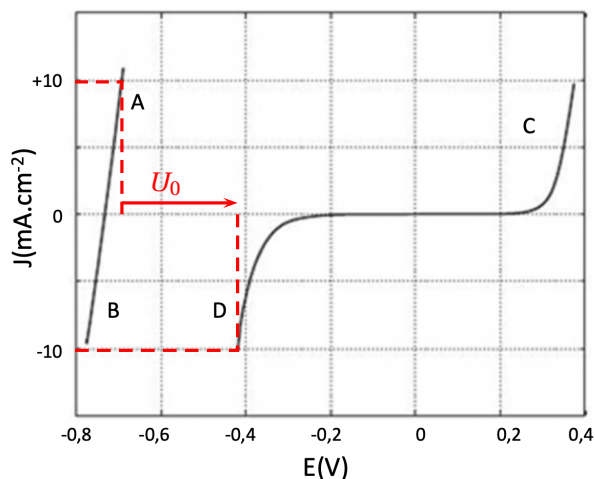
Pour 10 éléments, on obtient $e_0 = 5,2 \text{ V}$.

On retrouve bien la valeur mesurée.

9. La surface des électrons étant $S = 10 \text{ cm}^2$, la densité volumique de courant vaut

$$j = \frac{I}{S} = \frac{100}{10} = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}.$$

Pour un élément, la tension entre les électrodes en ne prenant en compte que les aspects thermodynamiques et cinétiques se détermine à partir des courbes courant-potential.



Une densité de courant anodique $j_a = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ correspond à un potentiel $E_a = -0,7 \text{ V}$.

Une densité de courant cathodique $j_c = -10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ correspond à un potentiel $E_c = -0,42 \text{ V}$.

La résistance r de l'élément entraîne une chute de tension $-ri$. La différence de potentielle entre les électrodes vaut alors

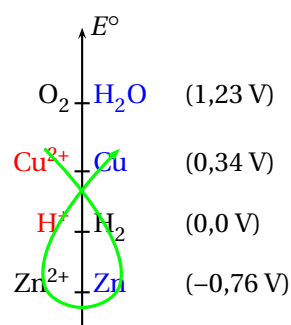
$$U_1 = E_c - E_a - ri = -0,42 - (-0,7) - 1 \times 0,1 = 0,18 \text{ V}.$$

La tension aux bornes de la pile constituée de 10 éléments est $U = 10U_1$, soit $U = 1,8 \text{ V}$.

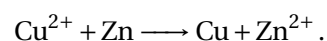
10. La puissance fournie par la pile est $\mathcal{P} = Ui$ soit $\mathcal{P} = 0,18 \text{ W}$.

11. Les disques de cartons peuvent sécher et voir leur résistance augmenter, ce qui entraîne une baisse de tension.

12. Une solution de sulfate de cuivre apporte des ions Cu^{2+} . Ce sont alors les oxydants les plus forts :

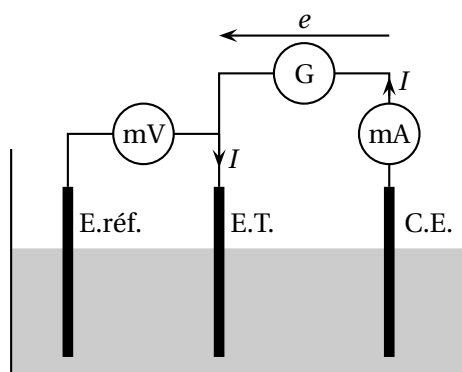


La réaction spontanée de fonctionnement de la pile est alors



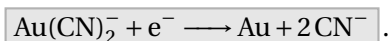
- Le potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu étant plus élevé que celui de H^+/H_2 , la fém de la pile est plus élevée.
- On évite la formation de H_2 (explosif) à la cathode.

1. Montage :



2. Le millivoltmètre doit avoir une impédance la plus grande possible (idéalement infinie) pour que l'électrode de référence ne soit parcourue par aucun courant, afin que son potentiel reste constant.

3. En mode cathodique, il se produit une réduction sur l'électrode de travail :



4. Le sens d'orientation conventionnel du courant I est indiqué sur le schéma du dispositif expérimental.

Dans le cas de la réduction, les électrons vont de l'électrode vers la solution ; le courant réel est alors orienté de la solution vers l'électrode. On a alors $I < 0$.

5. On note sur la courbe une intensité notable dès que le potentiel de l'électrode est inférieur à $E^\circ(\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au})$.

Le couple $\text{Au}(\text{CN})_2^-/\text{Au}(\text{s})$ sur électrode de platine est donc rapide.

On a intérêt à baisser suffisamment le potentiel de cathode : l'intensité du courant augmente, et la réduction des ions est plus rapide.

Cependant, les réactifs étant des solutés, il existe un palier de diffusion (courant cathodique limite). Si on impose une valeur trop faible (c'est-à-dire une valeur négative trop grande en valeur absolue...) du potentiel, on

peut atteindre la courbe de réduction de l'eau correspondant à la réaction $2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$, conduisant à la formation de H_2 (explosif).

6. Pour $E = -1,4 \text{ V}$, on lit $J = -7,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, soit $J = -75 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$.

La charge échangée est

$$Q = I \Delta t.$$

Le nombre $n(e)$ d'électrons échangés est donné par

$$Q = n(e)F.$$

D'après la stœchiométrie de la réaction cathodique, le nombre d'atome d'or formés est ¹

$$n(\text{Au}) = n(e) = \frac{Q}{F} = \frac{I \Delta t}{F}.$$

L'intensité étant donnée par $I = |J| S$, la masse d'or formée est donc

$$m(\text{Au}) = \frac{|J| S M(\text{Au}) \Delta t}{F}.$$

7. L'énergie électrique dépensée pendant une durée Δt est

$$W = UI \Delta t = U |J| S \Delta t$$

où U est la tension appliquée entre les électrodes.

La masse d'or récupéré est

$$m(\text{Au}) = \frac{M(\text{Au})}{F} |J| S \Delta t.$$

On peut donc écrire

$$W = \frac{m(\text{Au})F}{M(\text{Au})} U.$$

Pour une masse d'or récupéré donnée, l'énergie dépensée ne dépend pas de la surface de l'électrode de travail.

1. Le rendement faradique étant de 100 %, tous les électrons échangés participent à la réduction des ions aurocyanure.