

Oxydoréduction

PILE DANIELL

Dans tout ce problème, on se placera à 298 K. Alors : $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06$ volt ; les potentiels normaux d'oxydo-réduction sont : $E^\circ(\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}) = 0,337$ V ; $E^\circ(\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}) = -0,763$ V ; $F = 1$ faraday = 96 500 coulomb/mole.

1) a) Quelle est la constante K d'équilibre de la réaction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$?

b) Dans un bécher renfermant un mélange en excès de poudre de zinc et de poudre de cuivre, on introduit la même quantité (50 cm^3) d'une solution 2 mol/L de sulfate de cuivre CuSO_4 et d'une solution 2 mol/L de sulfate de zinc ZnSO_4 . Une réaction se produit-elle ? Laquelle ? Est-elle partielle ou totale ?

c) Déterminer l'état final obtenu.

d) Que constate-t-on sur la couleur de la solution après décantation ?

2) On réalise la pile Daniell en utilisant :

– un bécher renfermant $100 \text{ cm}^3 = 0,1$ litre d'une solution 1 mol/L de sulfate de cuivre dans laquelle plonge une plaque de cuivre ;

– un autre bécher renfermant 100 cm^3 d'une solution 1 mol/L de sulfate de zinc dans laquelle plonge une lame de zinc.

a) On intercale une résistance entre les deux plaques de cuivre et de zinc. Expliquer pourquoi il n'y a pas de courant.

b) On ajoute un fil de platine qui met en contact électrique les deux solutions. Expliquer pourquoi il n'y a pas de courant.

c) On substitue enfin au fil de platine un papier filtre imbibé d'une solution de sulfate de sodium (ou un tube en U renversé rempli d'une solution gélifiée de sulfate de sodium).

Indiquer par un schéma :

– le sens du courant électrique,

– le sens du déplacement des porteurs de charges assurant le courant électrique dans les différents éléments de la chaîne conductrice,

– le sens des réactions aux électrodes,

– les pôles, + ou –, de la pile.

3) Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

4) Quelle est la variation de la force électromotrice de la pile au moment où, avec les conditions initiales de la question 2, la concentration des ions Zn^{2+} atteint la valeur $1,8 \text{ mol.litre}^{-1}$, en négligeant les échanges d'ions Cu^{2+} et Zn^{2+} avec le pont salin ?

5) Lorsque la force électromotrice de la pile s'annule,

a) quelle est la charge débitée depuis l'instant initial ?

b) quel est l'ordre de grandeur de l'énergie produite par la pile ? A quoi a-t-elle servi ?

III₃₂. Codépôt électrochimique cuivre-zinc.

Pour augmenter la qualité de surface d'une pièce en acier, on désire recouvrir cette pièce d'un alliage cuivre-zinc (laiton). Une méthode pour réaliser ce codépôt de deux métaux est la réduction d'ions cuivre et zinc, en solution aqueuse, directement sur la pièce métallique.

Données : $RT \cdot \ln 10 / F = 0,06$ V

Couples redox : $E^\circ(\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Cu}_\text{s}) = 0,34$ V ; $E^\circ(\text{Cu}_{\text{aq}}^+ / \text{Cu}_\text{s}) = 0,52$ V ; $E^\circ(\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Zn}_\text{s}) = -0,76$ V ;
 $E^\circ(\text{O}_{2\text{g}} / \text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V ; $E^\circ(\text{H}_{\text{aq}}^+ / \text{H}_{2\text{g}}) = 0$.

Complexes : $pK_d(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}) = 28,6$; $pK_d(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}) = 17,7$.

Couple acide-base : $pK_a(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,3$

1) Exprimer en fonction du pH les potentiels d'électrode imposés par les couples suivants : H^+ / H_2 , $\text{O}_{2\text{g}} / \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Cu}_\text{s}$, $\text{Zn}_{\text{aq}}^{2+} / \text{Zn}_\text{s}$. On suppose, dans cette question comme dans les suivantes, que les concentrations des espèces dissoutes, comme Cu^{2+} , sont égales à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et que les pressions des gaz qui se dégagent sont de 1 bar. Justifier cette dernière hypothèse.

Pour répondre aux trois questions qui suivent, on peut dessiner un diagramme de prédominance ou calculer la constante de l'équilibre ; on admet que les réactions possibles thermodynamiquement ont bien lieu.

2) Que se passe-t-il si l'on plonge une lame de zinc dans un acide dont l'anion ne réagit pas et où le métal ne se recouvre pas d'une couche arrêtant l'attaque éventuelle ?

3) Que se passe-t-il si l'on plonge une lame de cuivre dans un acide dont l'anion ne réagit pas et où le métal ne se recouvre pas d'une couche arrêtant l'attaque éventuelle ?

4) Que se passe-t-il si l'on met en présence des ions Cu^{2+} et du zinc métallique ? des ions Zn^{2+} et du cuivre métallique ?

5) On réalise le montage de la figure 1 ci-contre. La solution est à $pH = 1$ et l'anode est en graphite (inerte). A ce pH , le cuivre II est dans l'état Cu^{2+} et le zinc II dans l'état Zn^{2+} . Quel doit être le signe de la f.e.m. \mathcal{E} du générateur pour que la pièce se recouvre de métal ? Justifier.

6) Écrire les trois réactions qui peuvent avoir lieu sur la cathode.

7) Écrire la réaction qui peut avoir lieu sur l'anode (on admettra que les seules possibilités correspondent aux couples redox tabulés ci-dessus).

8) On augmente progressivement $|\mathcal{E}|$ à partir de la valeur nulle. Déterminer la plus petite valeur de $|\mathcal{E}|$ pour laquelle il y a une réaction électrochimique, en supposant qu'il n'y ait pas de surtension d'électrode. Que se passe-t-il alors sur la cathode ?

9) Quelle doit être la plus petite valeur $|\mathcal{E}|$ de pour que l'on puisse avoir un dépôt de laiton sur la pièce ? Quelle est la « réaction parasite » qui a lieu ? Ces conditions de dépôt sont-elles satisfaisantes ? Pourquoi ?

10) La réaction $Cu_2O_s + H_2O \rightleftharpoons 2 Cu_{aq}^+ + 2 HO^-$ a pour constante d'équilibre $K_s = 10^{-30}$. Quelle est la nature du couple Cu_2O_s / Cu^+ ? On identifiera le rôle de chaque membre du couple.

11) Quelle est la solubilité de Cu_2O dans une solution aqueuse à $pH = 14$?

12) On utilise à présent une solution de pH voisin de 14 de cyanure de sodium $NaCN$. Le cyanure de sodium se dissocie entièrement en ions cyanure CN^- et sodium Na^+ . La concentration d'ions cyanure est $[CN^-]_0 = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Dans quel domaine de pH l'ion CN^- est-il majoritaire par rapport à HCN ? Est-ce vérifié ?

13) Écrire la réaction de dissolution de Cu_2O_s dans la solution d'ions cyanure. Calculer la valeur numérique de la nouvelle constante d'équilibre K'_s et commenter.

14) On s'intéresse au couple $Cu(CN)_{3aq}^{2-} / Cu_s$. Écrire la demi-équation redox entre ces deux espèces, en solution cyanurée. Déduire des données le potentiel standard E^0 de ce couple. Application numérique.

15) Calculer le potentiel d'une solution contenant Cu_s , $Cu(CN)_{3aq}^{2-}$ à $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et CN^- à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ à $pH = 14$.

16) Montrer que, si l'on utilise une solution contenant $Cu(CN)_{3aq}^{2-}$ et $Zn(OH)_{4aq}^{2-}$ à $pH = 14$, on peut réaliser un dépôt de laiton.

