

Énoncé :

On réalise une solution à $T = 273,15 \text{ K}$ sous une pression $P = 10 \text{ kPa}$, de volume total $0,1 \text{ L}$ telle que la concentration de H_2SO_4 soit 1 mol/L et celle de Cu^{2+} soit de 10^{-2} mol/L . On plonge deux électrodes de platine dans cette solution et on fait passer un courant. Au total, on fait passer $2,000 \text{ C}$. La surface de contact des électrodes avec la solution est de 1 cm^2 . On observe un dégagement gazeux sur les deux électrodes et un dépôt métallique. On recueille 2 cm^3 de gaz à la cathode. Le platine et le cuivre ont tout deux une structure cubique à faces centrées.

1. Faire un schéma de la pile. Quel est le sens du courant ? Quelles réactions se produisent aux électrodes ? Quelle est la nature du dégagement gazeux ?
2. Quelle quantité de gaz obtient-on à la cathode ? Quelle est la quantité de cuivre qui se dépose ?
3. Combien de couches de cuivre se sont formées ?

Données numériques :

$$P_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_m = 22,4 \text{ L/mol}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$a_{\text{Pt}} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

$$E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}), E^\circ (\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2), E^\circ (\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-), E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}), \text{ et peut-être d'autres}$$

$$\eta_a (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,6 \text{ V}$$

$$\eta_c (\text{SO}_2/\text{HSO}_4^-) = -1 \text{ V}$$

Solution utilisée :

J'ai d'abord fait le dessin du becher avec les électrodes. J'ai dessiné le sens du courant et celui des électrons. Au départ, j'ai pensé que seul Cu^{2+} se réduisait. Du coup, je ne voyais pas comment il pouvait y avoir du gaz *aux deux électrodes*. Finalement, je décide de dessiner l'allure du diagramme intensité-potentiel (puisqu'on nous donne des valeurs de surtensions). Visiblement, c'est ce que l'examineur voulait. HSO_4^- est en dehors de la zone d'électroactivité du solvant. Vu qu'on nous donne la valeur de la surtension, je suppose que l'examineur voulait qu'on fasse la remarque. Finalement, il y a à la fois H_3O^+ et Cu^{2+} qui se réduisent. On trouve l'avancement global (les deux réductions confondues) par $Q = 2F\xi$. Comme on connaît la quantité de H_2 dégagé à la cathode, on en déduit la quantité de Cu formé.

J'ai dessiné la structure cubique à faces centrées. J'ai dit qu'il y avait 2 atomes pour une surface d'aire a^2 (avec a le paramètre de maille). On en déduit le nombre d'atomes dans une couche d'aire 1 cm^3 puis le nombre de couches.

J'avais bêtement oublié ma machine. Or je suis assez mauvais en calcul mental (euphémisme). J'ai trouvé 500 couches mais je ne savais pas du tout si c'était le bon ordre de grandeur. L'examineur m'a d'ailleurs demandé si je trouvais ce chiffre satisfaisant. (Voulait-il dire par là : « ta valeur est complètement à côté, mon gars » ?) Question subsidiaire : qu'est-ce qui est prépondérant : la réduction de l'eau ou des ions Cu^{2+} . J'ai répondu celle de l'eau. Interprétation ? J'ai dit que d'une part H_3O^+ était en large excès (il y a un facteur 100), d'autre part, on voyait avec les données et le diagramme intensité-potentiel qu'il fallait appliquer une tension d'environ $2,1 \text{ V}$ pour que la réaction ait lieu et qu'il n'y avait finalement que $0,17 \text{ V}$ d'écart entre la tension nécessaire pour réduire le cuivre et celle nécessaire pour réduire l'eau. J'ai dit qu'il était donc difficile de ne pas dépasser la zone du cuivre et que l'on tombait dans l'électrolyse de l'eau. J'ai alors signalé qu'en TP, il fallait éviter d'utiliser des tensions trop grandes (*private joke*). Du coup, il m'a posé quelques questions sur les TP : en TP, vous utilisez quelle tension ?

Indications données par l'examineur :

Il m'a essentiellement fait remarqué des erreurs. J'avais bêtement cru que le volume molaire valait $22,4 \text{ L/mol}$ puisqu'on nous le donnait tel quel dans les données. En réalité, vu la pression, cela fait dix fois plus. Sinon, il a voulu que j'écrive H_3O^+ et non H_2O lorsque j'écrivais la réduction de l'eau. Autre indication : on peut assimiler le paramètre de maille du cuivre et celui du platine.