

Devoir surveillé n°7

Partie chimie

9h30 – 11h00

1,5 heures

Calculatrice NON autorisée

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Toutes les interprétations seront comptabilisées

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

RAPPEL DES CONSIGNES

- Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé non effaçable pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs, excepté le vert, peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.
- Ne pas utiliser de correcteur.
- Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.

Le devoir se compose de trois problèmes indépendants entre eux

Données thermodynamiques à 298 K (valeurs arrondies).

| | Zn _(s) | O _{2(g)} | ZnO _(s) | H ₂ O _(l) |
|---|-------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹) | 0 | 0 | -350 | -300 |
| S° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹) | 40 | 200 | 40 | 70 |

Potentiels redox standards à pH = 0 :

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V} ; E^\circ(\text{ZnO}/\text{Zn}) = -0,43 \text{ V} ; E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}) = -2,40 \text{ V}$$

Surtensions sur électrode de platine pour les couples de l'eau (en valeur absolue) :

$$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(l)} : 0,5 \text{ V} ; \text{H}^+_{(aq)}/\text{H}_{2(g)} = 0,1 \text{ V}$$

Produits ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Produit de solubilité K_s de l'hydroxyde de gadolinium : $\text{Gd}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Gd}^{3+} + 3\text{OH}^-$ $K_s = 2.10^{-23}$

Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Gd}) = 157,25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constantes usuelles et approximations de calcul.

Constante de Faraday : $\mathcal{F} \approx 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_a \approx 6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R \approx 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

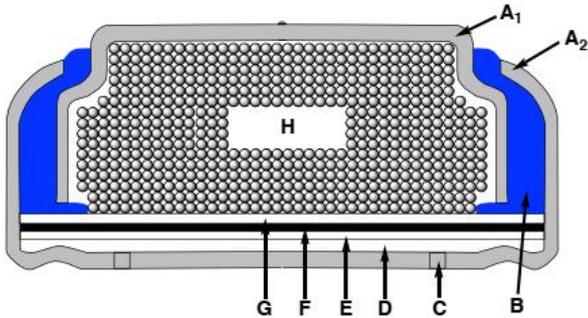
Constante de Nernst : $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$; $\ln 10 = 2,3$

Volume molaire des gaz : $V_m = 25 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$P^\circ = 1,00 \text{ bar} = 1,00.10^5 \text{ Pa}$.

Premier problème : Piles zinc-air

Les piles zinc-air sont des accumulateurs tirant leur énergie de l'oxydation du zinc avec le dioxygène de l'air ambiant (Figure 1). Ces piles possèdent de hautes densités énergétiques et sont peu chères. Leur format varie des piles boutons pour les audioprothèses à des formats intermédiaires, pouvant être utilisés dans des appareils tels les caméras, jusqu'aux grands formats utilisables dans les véhicules électriques.

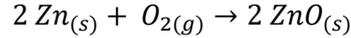


A₁ et A₂ : revêtements métalliques, B : joint isolant, C : orifice d'entrée d'air, D : membrane semi-perméable, E : dioxygène (air), F : membrane hydrophobe, G : séparateur, H : poudre de zinc et électrolyte (solution gélifiée de potasse).

Caractéristiques :

Force électromotrice : $e \approx 1,6 \text{ V}$.

Réaction de fonctionnement :



Masse de zinc dans la pile : 0,65 g.

Masse de la pile : 1,0 g.

Intensité de fonctionnement : 0,80 mA.

Tension de fonctionnement : 1,5 V.

Figure 1. Schéma et caractéristiques d'une pile bouton zinc-air.

Q1 - Identifier l'anode et la cathode de cette pile et déterminer la polarité de la pile. Justifier.

Q2 - Calculer la force électromotrice standard e° de cette pile à partir des valeurs des potentiels standards E° des couples redox.

Q3 - Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de fonctionnement de la pile à 298 K en utilisant les grandeurs thermodynamiques fournies. En déduire la valeur de la constante K° de cette même réaction. Conclure.

Q4 - Calculer la valeur de la force électromotrice standard à l'aide de la valeur de $\Delta_r G^\circ$.

Q5 - Calculer la durée théorique pendant laquelle cette pile peut fonctionner sans être déchargée.

Q6 - Calculer l'énergie que peut fournir cette pile.

2è problème : Une batterie nucléaire à base d'eau

Des chercheurs de l'Université du Missouri ont concentré leurs recherches sur l'isotope 90 du strontium, qui permet de stimuler l'énergie électrochimique dans une solution à base d'eau. La batterie, équipée d'une électrode de dioxyde de titane nanostructuré et d'un revêtement de platine, peut ainsi recueillir et convertir efficacement l'énergie en électrons. Ces appareils sont prometteurs pour des applications spatiales, des dispositifs marins éloignés, etc.

« L'eau agit comme un tampon et la surface de plasmons créée dans le dispositif s'est avérée être très utile pour en augmenter l'efficacité », écrit Jae W. Kwon dans la recherche publiée par la revue scientifique Nature.

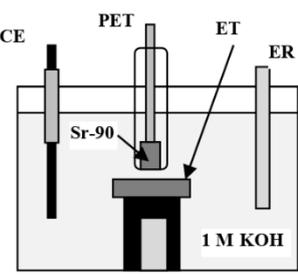
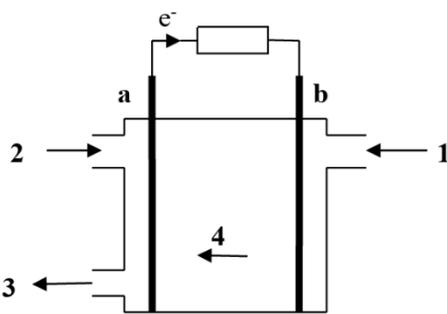
Réf. : Baek Hyun Kim, Jae W. Kwon, « Plasmon-assisted radiolytic energy conversion in aqueous solutions », Nature 11/06/2014.

Q7. Expliquer à partir du document 1 comment tracer expérimentalement des courbes intensité-potential à la surface de l'électrode désignée par ET, proposer une signification pour les électrodes désignées par CE et ER.

Il y a une cinquantaine d'années les piles à combustibles alcalines (pile AFC, document 2) ont été développées pour les programmes spatiaux.

Par réaction entre du dioxygène gazeux et du dihydrogène gazeux en milieu alcalin ($\text{pH} = 14$), on produit de l'eau et un courant électrique. Cette pile a un rendement de 50 %.

On suppose que $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et que la pile est utilisée à une température de 25°C .

| | |
|---|---|
|  |  |
| <p>PET : polyethylene terephthalate (film plastique) Document 1 : vue schématique du dispositif</p> | <p>Document 2 : schéma de principe d'une pile AFC</p> |

Q8. Déterminer, les réactions à l'anode et à la cathode ainsi que l'équation globale de fonctionnement de la pile.

Q9. Nommer les espèces chimiques 1 à 4 et affecter les termes d'anode et de cathode aux électrodes a et b du document 2.

Q10. Calculer les potentiels à $\text{pH}=14$ de chacune des électrodes. Quelle est la valeur de la force électromotrice théorique de la pile ? Pourquoi est-elle en réalité plus faible ?

Q11. Donner l'allure des courbes intensité-potential décrivant cette pile, en précisant les valeurs des potentiels caractéristiques.

Q12. Quelle est la valeur de la tension à vide ? Commentez.

3^è problème : Electrodeposition cathodique d'hydroxyde de gadolinium

La technique d'électrodeposition cathodique combine électrolyse de l'eau et précipitation : en prenant pour électrolyte une solution aqueuse de chlorure de gadolinium $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, les ions HO^- générés par réduction de l'eau à la cathode permettent la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium sur cette électrode. On précise que les ions chlorure ne sont pas électro-actifs dans les conditions considérées.

Q13. A quelle valeur de pH a lieu la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium au niveau de la cathode ?

Q14. Ecrire les équations des réactions qui se déroulent à la cathode, correspondant respectivement à la réduction de l'eau et à la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium. En déduire l'équation de la réaction modélisant l'électrodeposition de l'hydroxyde de gadolinium sur la cathode.

Q15. Proposer un schéma de cellule électrochimique pour réaliser cette expérience en contrôlant le potentiel de la cathode.

Q16. Risque-t-on d'observer un dépôt de gadolinium métallique en compétition avec la précipitation de l'hydroxyde de gadolinium ? Justifier.

On réalise l'électrolyse avec une densité de courant fixe de 10 mA.cm^{-2} et on obtient le résultat suivant :

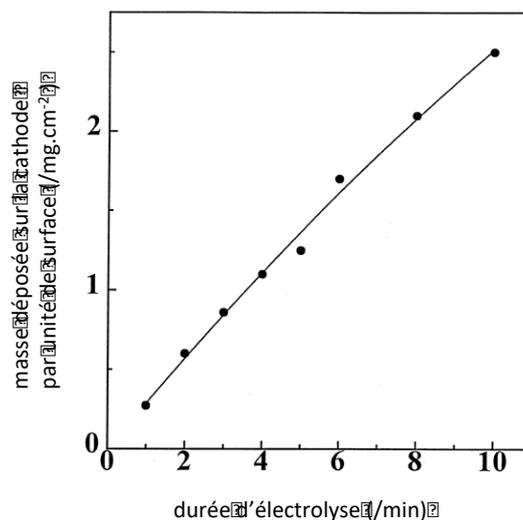


Figure 4 : masse déposée sur la cathode en fonction de la durée d'électrolyse

Q17. En supposant que tout l'hydroxyde de gadolinium précipité est bien déposé sur la cathode, estimer la valeur de l'efficacité faradique du procédé et commenter.