

## EXERCICES

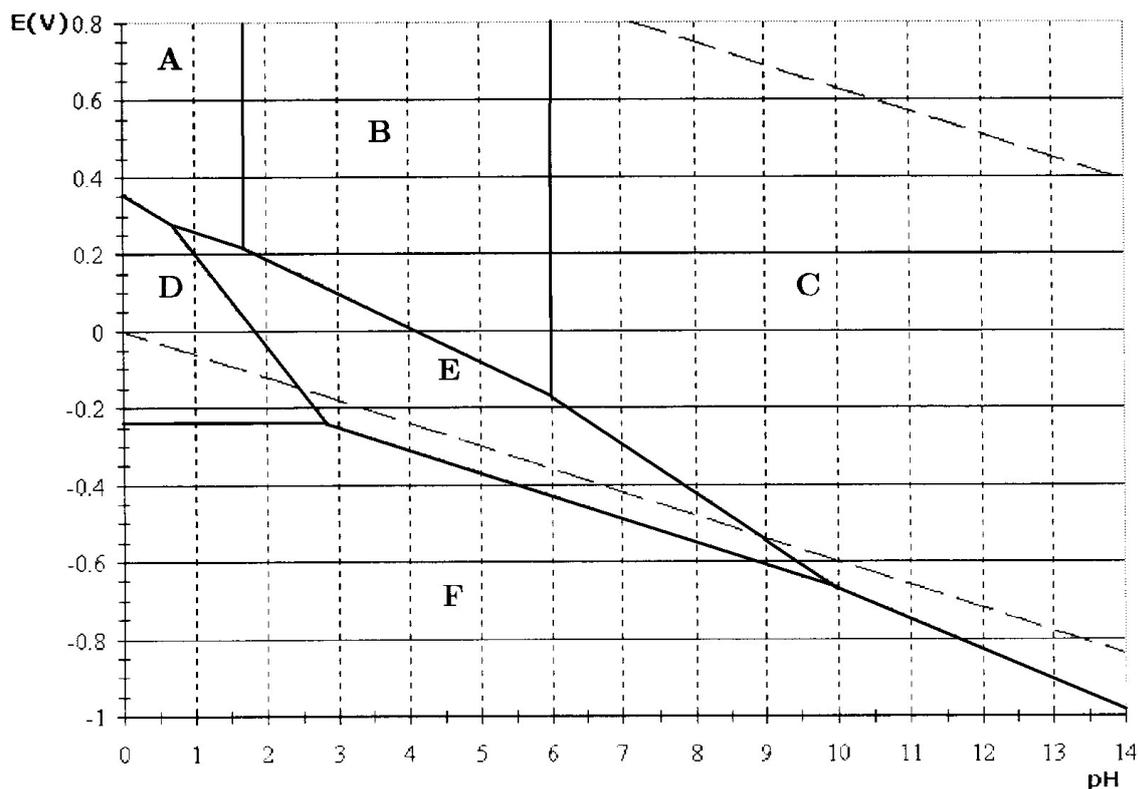
### Exercice 1-1

Donnée :  $E^\circ(\text{Mo}^{3+} / \text{Mo}) = -0.20 \text{ V}$

Le diagramme E/pH simplifié du molybdène en milieu humide et de l'eau est représenté ci-dessous. Il est limité aux espèces les plus stables :  $\text{Mo}_{\text{solide}}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{MoO}_2_{\text{solide}}$ ,  $\text{MoO}_3_{\text{solide}}$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$

Les conventions adoptées pour le tracé de ce diagramme sont les suivantes :

- la concentration totale en molybdène dissous est égale à  $c_{\text{tot}}$
- à la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément Mo dans chacune des espèces sont les mêmes.



- 1). Indiquer pour chacun des domaines ( A, B , ...) du diagramme l'espèce chimique auquel il correspond, en précisant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou de prédominance, en justifiant brièvement les réponses.
- 2). Déduire du diagramme la valeur approchée de la concentration utilisée  $c_{\text{tot}}$ .
- 3). Déduire du graphe la constante d'acidité du couple acido-basique de l'ion molybdate et la constante de la réaction de redissolution en milieu basique de l'oxyde solide de même degré d'oxydation (valeurs approchées).
- 4). Préciser les pentes de chacun des segments de ce diagramme.
- 5). Sur le diagramme ont été portées en pointillé les droites délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Rappeler les équations de ces droites en utilisant les conventions habituelles ( que l'on précisera).
- 6). Que se passe-t-il si on ajoute une base forte à une suspension aqueuse désaérée de dioxyde de molybdène ? Écrire les équations bilan correspondantes.
- 7). On broie un mélange de dioxyde de molybdène et de molybdène. On met le tout en suspension dans une solution tampon acide de  $\text{pH} = 2$ . Que se passe-t-il ? De quoi est constitué le système final ?

**Exercice 1-2**

L'or métal Au(s) donne deux cations en solution aqueuse,  $\text{Au}^+$  et  $\text{Au}^{3+}$ , qui forment des complexes avec les ions cyanure,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  pour l'ion or(I) et  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  pour l'ion or(III).

1. Le diagramme  $E = f(\text{pCN})$ , où  $\text{pCN} = -\lg([\text{CN}^-])$ , est fourni en annexe, Il fait intervenir les nombres d'oxydation 0, I et III de l'or.

Ce diagramme a été établi pour une température de 298 K, et une condition de concentration pour chaque espèce soluble de l'élément or sur une frontière telle que  $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1.1. Calculer la valeur de pCN sur la frontière correspondant au système  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-/\text{Au}^{3+}$ . Quelle est la position du domaine de prépondérance du complexe par rapport à cette frontière ?

1.2. Écrire la demi-équation électronique du couple  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}(\text{s})$ . Calculer le potentiel standard du couple  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}(\text{s})$  et établir la relation entre le potentiel de frontière de ce couple et pCN. Indiquer quel est le segment du diagramme correspondant.

1.3. Quel phénomène est mis en évidence au point **C** ? Donner l'équation de la réaction correspondante.

1.4. Préciser pour chacun des quatre domaines du diagramme l'espèce de l'or correspondante, en indiquant la formule de l'espèce dans les rectangles du diagramme.

1.5. Établir par le calcul la valeur de la pente du segment **BC**.

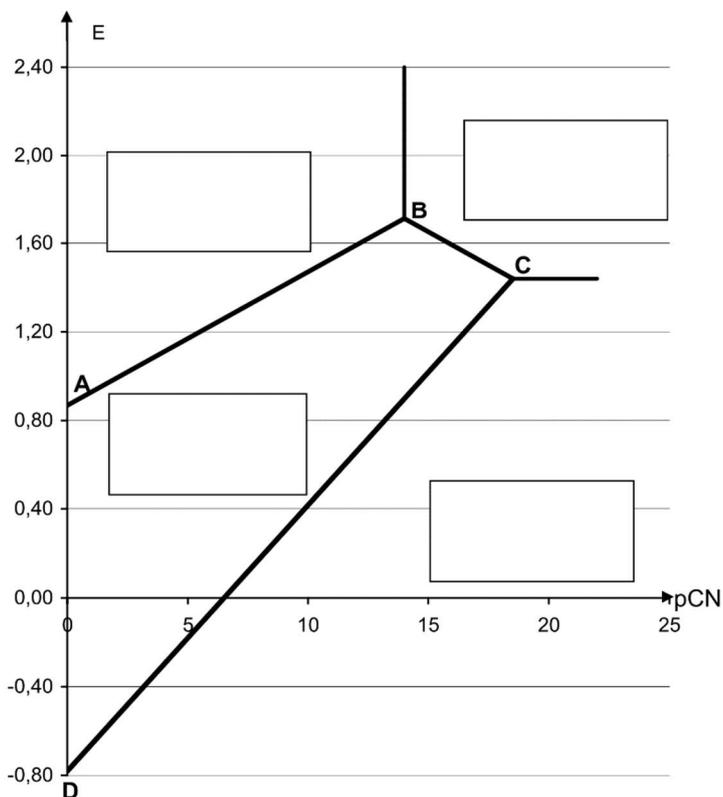
2. Au cours du traitement d'un minerai d'or, l'or métal qu'il contient est soumis à l'action d'une solution aqueuse de cyanure de sodium (NaCN), de concentration  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , saturée en dioxygène gazeux, et maintenue à un  $\text{pH} = 10,5$  par addition de chaux. Cette opération porte le nom de cyanuration de l'or.

2.1. Préciser pourquoi la sécurité impose de s'assurer que le milieu est nettement basique.

2.2. Établir la relation permettant de calculer le potentiel du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$  à si le  $\text{pH}$  est égal à 10,5 et sous une pression de dioxygène de 1,00 bar ; donner la valeur numérique correspondante.

2.3. Lire sur le diagramme  $E = f(\text{pCN})$  de l'or les espèces solubles de cet élément pouvant être présentes dans la solution  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  en cyanure de sodium.

2.4. Montrer que, dans ces conditions, le dioxygène doit oxyder l'or. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

**Données :**

$$\text{pK}_A(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,2$$

Constantes  $\beta_n$  de formation globales des complexes cyanurés de l'or :

$$\text{Au}(\text{CN})_2^- : \log \beta_2 = 38$$

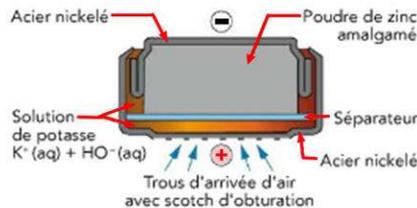
$$\text{Au}(\text{CN})_4^- : \log \beta_4 = 56$$

Potentiels standard :

- couple  $\text{Au}^+(\text{aq})/\text{Au}(\text{s})$   $E_1^\circ = 1,68 \text{ V}$
- couple  $\text{Au}^{3+}(\text{aq})/\text{Au}^+(\text{aq})$   $E_2^\circ = 1,41 \text{ V}$
- couple  $\text{Au}^{3+}(\text{aq})/\text{Au}(\text{s})$   $E_3^\circ = 1,50 \text{ V}$
- couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $E_4^\circ = 1,23 \text{ V}$

**Exercice 2-1**

• **Fonctionnement d'une pile Zinc / Oxygène :**



Les couples en jeu sont celui de l'oxygène  $O_2/H_2O$ , et le couple  $ZnO / Zn$

1. Écrire la réaction de fonctionnement de cette pile, en tenant compte du milieu basique.
2. Quelle masse minimale de zinc devra-t-elle contenir pour lui assurer l'autonomie de 180 mAh tel qu'annoncé sur le site d'un fabricant ? ( $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ )

Ces piles sont livrées recouvertes d'un petit autocollant qui bouche 2 à 4 micro orifices par lesquels le dioxygène de l'air pénètre dans la pile. En effet, laissée à l'air libre, cette pile s'use spontanément, alors qu'elle ne sert pas.

3. Justifier.

**Exercice 2-2**

• **Exemple des piles salines (ancienne technologie) et alcalines(technologie actuelle) :**

On considère les deux piles décrites dans le tableau ci dessous.

		<b>Pile saline</b>	<b>Pile alcaline</b>
		<p>Laiton Gaine de zinc Électrolyte <math>MnO_2</math> + carbone graphite Tige de carbone Isolant</p>	<p>Boîtier en acier <math>MnO_2</math> + carbone graphite Électrolyte Poudre de zinc Conducteur métallique Joint Fond en acier</p>
Anode	Réducteur	Récipient de zinc	Poudre de zinc
	Collecteur		Tige métallique
Cathode	Oxydant	Dioxyde de manganèse $MnO_2$ + poudre de carbone	Dioxyde de manganèse $MnO_2$ + poudre de carbone
	Collecteur	Graphite	Récipient en acier
Électrolyte		Chlorures d'ammonium et de zinc gélifiés	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium

- a Expliquer pourquoi, dans ces deux piles, le dioxyde de manganèse est mélangé à du carbone.
- b Écrire, pour chaque pile, l'équation de la réaction de fonctionnement lorsque celle-ci débite ; on considèrera que, pour les deux piles,  $MnO_2$  est réduit en  $MnO(OH)$ .
- c Préciser les deux avantages de la pile alcaline par rapport à la pile saline.
- d On considère une pile alcaline constituée avec 6,0 g de zinc en poudre et 8,0 g de dioxyde de manganèse ; la masse des autres constituants (électrolyte, boîtier, carbone etc.) est de 18 g. La force électromotrice de la pile est  $e = 1,5 \text{ V}$ . Calculer l'énergie massique maximale (en  $W.h.kg^{-1}$ ) de cette pile.

Couples du zinc :

**$Zn^{2+} / Zn$  en milieu acide**

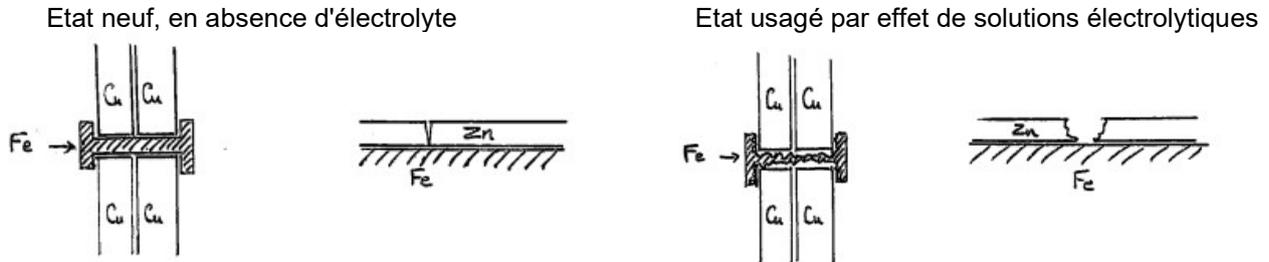
**$ZnO/Zn$  en milieu basique**

**Exercice 2-3**

**Piles de corrosion**

Le contact entre 2 métaux différents, ( ou des alliages de composition différentes ), se traduit suivant par une corrosion préjudiciable, ou protectrice . On donne ici en exemple les cas du contact Cuivre / Fer, et Zinc / Fer

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$      $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$      $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$  ;  
 On admettra que le potentiel d'un métal est proche de son potentiel standard, à l'état neuf.



1. Proposer pour chaque contact, une pile modèle en court-circuit, en présence de solutions aqueuses électrolytiques (exemple : eau salée) .
2. Montrer que la corrosion était prévisible, préciser l'anode et la cathode, le sens de déplacement de tous les porteurs de charge.

Le recouvrement d'objets en fer par une fine couche de zinc, déposé par projection du métal en fusion, ou par électrolyse, est très fréquemment employé ( brouettes en acier, seau en acier... ). On dispose sur des canalisations en fer, des anneaux externes en magnésium, régulièrement espacés. Des blocs de zinc sont soudés aux hélices de bateaux. On parle de **protection anodique**, ou d'**anode sacrificielle**.

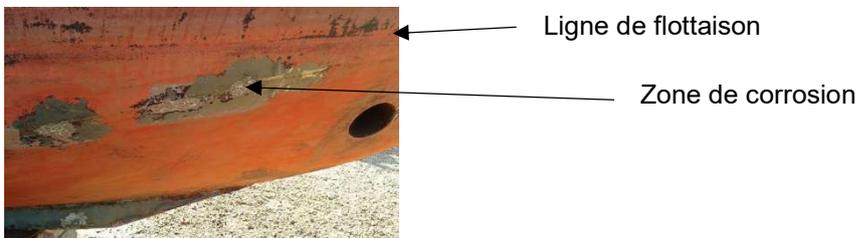
3. Justifier le vocabulaire en gras .

**Exercice 2-4**

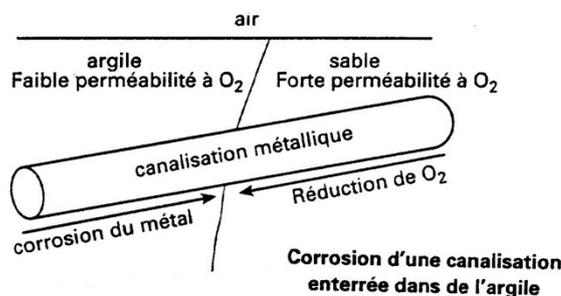
**Piles de corrosion par aération différentielle**

Donnée :  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

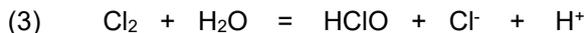
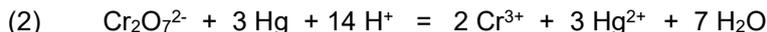
Lorsqu'un bateau (paquebot, pétrolier, avec une coque en acier) est resté longtemps à quai, immobile, avant de le remettre en route, des plongeurs sont envoyés pour inspecter l'état de la coque, sous la ligne de flottaison. En effet, une ligne de corrosion, invisible depuis la surface, peut apparaître, fragilisant gravement la coque. La raison de cette corrosion est le différentiel de concentration en dioxygène dans l'eau de mer, au maximum à la ligne de flottaison, et très inférieure, quelques dizaines de cm plus bas.



Le même phénomène est observé pour des canalisations qui traversent horizontalement des zones géologiques différentes : intacte dans une zone sableuse, la corrosion de la canalisation s'observe dans la zone argileuse :



1. Montrer que le différentiel de concentration en dioxygène génère une différence de potentiel entre les 2 zones du même métal.
2. Modéliser la pile de corrosion dite "par aération différentielle" , par une pile que vous pourriez construire au laboratoire. Annoter totalement cette pile ( polarités , anode, cathode, sens de déplacement des porteurs de charges ) et préciser les ½ réactions rédox se produisant à chaque pôle.
3. Préciser sur le schéma de la canalisation les polarités, le sens de déplacement des électrons, ainsi que les espèces oxydées ou réduites dans les zones correspondantes.

**Exercice 3**

On supposera les gaz sous un bar, les espèces dissoutes à la même concentration de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>

- a- pH = 1  
b- pH = 10

Quel est le sens d'évolution des 3 systèmes précédents dans les 2 conditions de pH ci-dessus ?

	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / Br <sub>2</sub>	ClO <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup> /Hg	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	HClO/Cl <sub>2</sub>
E°(V)	1,5	0,40	1,33	0,85	1,36	1,63

**Exercice 4 :**

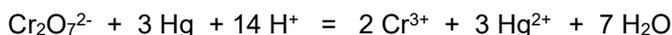
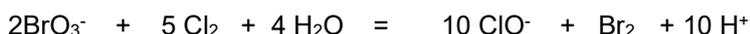
Soit la pile Pt / H<sub>2</sub> ( 1 bar ) / H<sup>+</sup><sub>aq</sub> , Cl<sup>-</sup><sub>aq</sub> / AgCl<sub>sol</sub> / Ag

Le coefficient de température de cette pile vaut -6.10<sup>-4</sup> V.K<sup>-1</sup> . En déduire l'enthalpie standard de réaction de la pile.

Donnée : E°(AgCl/Ag) = 0,222V à 25 °C.

**Exercice 5-1 :**

Calculer les constantes d'équilibre des 3 réactions suivantes.



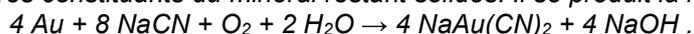
En comparant ces résultats avec les résultats trouvés lors de la résolution de l'exercice 2, conclure sur la fiabilité de la valeur de la constante d'équilibre quant à l'évolution d'une réaction redox.

**Exercice 5-2**

Document ( extrait de <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-or-magie-alchimistes-686/page/3/> )

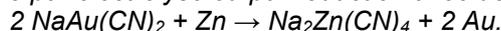
*Bien que présent à l'état natif dans les minerais d'or, ceux-ci sont extrêmement pauvres en or. Pour en extraire l'or, la méthode suivante est la plus courante :*

*On peut extraire l'or par lixiviation avec une solution de cyanure en introduisant de l'air, si bien que l'on obtient un complexe de cyanure, les autres constituants du minerai restant solides. Il se produit la réaction de Elsner :*



*L'eau oxygénée favorise la réaction.*

*Ensuite on peut libérer l'or du complexe par électrolyse ou par réduction avec de la poudre de zinc :*



*La réaction ne se fait bien que si l'on a pratiquement 100 Zn pour 1 Au*

Données : E°(Zn<sup>2+</sup>/Zn)=-0,76V E°(Au<sup>+</sup>/Au)=1,68V E°(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O)=1,77V  
Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> : pK<sub>D</sub> = 38 Zn(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup> : pK<sub>D</sub> = 16,7

1. Sachant que ces transformations ont lieu en solution aqueuse, corriger les réactions bilan.
2. De quel type est la réaction de Elsner ? Calculer sa constante. Commenter la remarque qui a été soulignée dans le document.
3. Proposer un montage d'électrolyse qui permettrait la libération de l'or , en solution aqueuse basique. Annoter le montage proposé et préciser les ½ équations qui se produiraient a priori ( ou souhaitées ) aux électrodes. Préciser la réaction globale d'électrolyse, et commenter.
4. Calculer la constante de la réaction de réduction avec la poudre de Zinc. Commenter le gros excès de zinc mentionné comme nécessaire.

**Exercice 6-1**

Déterminer le potentiel standard des couples suivants grâce aux données.

(Les résultats sont donnés entre parenthèses.)

- Zn(OH)<sub>2</sub>/Zn (-0,40V)      •Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>/Au (-0,6V)      •Pb(SO<sub>4</sub>)/Pb (-0,36V)
- Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Zn (0,455V)      •Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup>/Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,87V)      •PbO/Pb (0,23V)      •Au<sup>3+</sup>/Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> (2,55V)

Données: pK<sub>s</sub>(Zn(OH)<sub>2</sub>)=16,3      pK<sub>D</sub>(Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>)=15,5      Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> : pK<sub>D</sub> = 38      Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup> : pK<sub>D</sub> = 56  
 pK<sub>s</sub>(Pb(SO<sub>4</sub>))= 7,8      pK<sub>s</sub>(PbO)= 16,1

E°(Zn<sup>2+</sup>/Zn)=-0,76V      E°(Au<sup>+</sup>/Au)=1,68V      E°(Au<sup>3+</sup>/Au)=1,50V      E°(Pb<sup>2+</sup>/Pb)= -0,13V

**Exercice 6-2 :**      Cu<sup>2+</sup> / Cu<sup>+</sup>      Cu<sup>2+</sup> / Cu      Cu<sup>+</sup> / Cu  
 E°      ?      0,34V      0,52V