



BLAISE PASCAL
PT 2019-2020

Révisions – Bloc 11

Électrochimie

Ce bloc est très dense, il sera probablement judicieux de le travailler en deux fois. Les dosages feront l'objet d'un bloc séparé.

Année	Chapitre	Ce qu'il faut réviser	Support	Prioritaire	😊
PTSI	Précipitation	Déterminer si une solution est saturée ou non en précipité.	Révisions ex 3		
PTSI	Précipitation	Déterminer le pH de début de précipitation d'un hydroxyde		*	
PTSI	Oxydoréduction	Demi-équation redox, équation bilan			
PTSI	Oxydoréduction	Loi de Nernst	(PT) Ch 14 ex C1	***	
PTSI	Oxydoréduction	Diagrammes de prédominance, prévision de réaction (DP ou règle du gamma)			
PTSI	E-pH	Diagramme E-pH de l'eau (démonstration + résultat)	(PT) TD 16 ex 2	**	
PTSI	E-pH	Déterminer une équation de frontière dans un diagramme E-pH	(PT) TD 16 ex 4 + révisions ex 1	**	
PT	14	Courbes i-E		*	
PT	14	Courbes i-E	Justifier l'allure des courbes i-E : couple lent/rapide, palier de diffusion ou non, mur du solvant	TD ex 1	*
PT	14	Courbes i-E	Réactions spontanées en solution : potentiel mixte ou blocage cinétique	TD ex 4 + révisions ex 2	
PT	15	Piles et électrolyses	Constitution d'une pile, éq de fonctionnement, réactions électrochimiques, anode et cathode, sens de déplacement des porteurs de charge	TD ex 2	*
PT	15	Piles et électrolyses	Lien entre DG° et E° , K° et E° , lien entre DG et $fém$		
PT	15	Piles et électrolyses	Déterminer la tension aux bornes d'une pile connaissant i à partir des courbes i-E		
PT	15	Piles et électrolyses	Tension de seuil d'un électrolyseur, déterminer la tension en fonctionnement à partir des courbes i-E	Révisions ex 2	*
PT	15	Piles et électrolyses	Procéder au bilan de matière d'une électrolyse	Révisions ex 2	**
PT	16	Corrosion	Interpréter qualitativement un phénomène de corrosion avec des courbes i-E, en particulier la corrosion par hétérogénéité de support et la protection par anode sacrificielle	TP 14	

Plan de la fiche

I	Ressources en ligne	1
II	Rappels de cours	2
	II.1 Comparaison des courbes i-E pour une pile et un électrolyseur	2
	II.2 Analogie entre courbe i-E et diagramme de prédominance	3
III	Questions de cours	5
IV	Pour compléter vos TD	7
	1 Autour du manganèse	7
	2 Hydrométallurgie du zinc	7
	3 Précipitations compétitives	9
V	Correction des exercices	9
	1 Autour du manganèse	9
	2 Hydrométallurgie du zinc	10
	3 Précipitations compétitives	12

I - Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.

- **Sur l'ENT** : outre cette fiche de révisions, vous trouverez
 - ▷ en complément de vos cours de PTSI, les versions « prof » de mes anciens cours sur la précipitation et les diagrammes E-pH (j'estime le cours sur l'oxydoréduction peu intéressant car nous avons fait tous les rappels cette année) ;
 - ▷ l'ensemble des extraits de cartes mentales que nous avons réalisées.

- **L'essentiel du cours sous forme de cartes mémo** : cartes réalisées par Christophe Cayssiols.



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions :

- ▷ thème « équilibres chimiques » : précipitation, oxydoréduction et diagrammes E-pH ;
- ▷ thème « électrochimie » : tout !

Le vocabulaire (« courbe i-E d'une demi-pile ») n'est pas tout à fait le mien, mais vous devriez très bien vous y retrouver. Les modes de corrosion (aération différentielle, etc.) ne sont pas à connaître en tant que tels, mais vous devez en revanche savoir interpréter des observations expérimentales (cf. TP 14).

- **Qmax : QCM d'applications directes du cours**



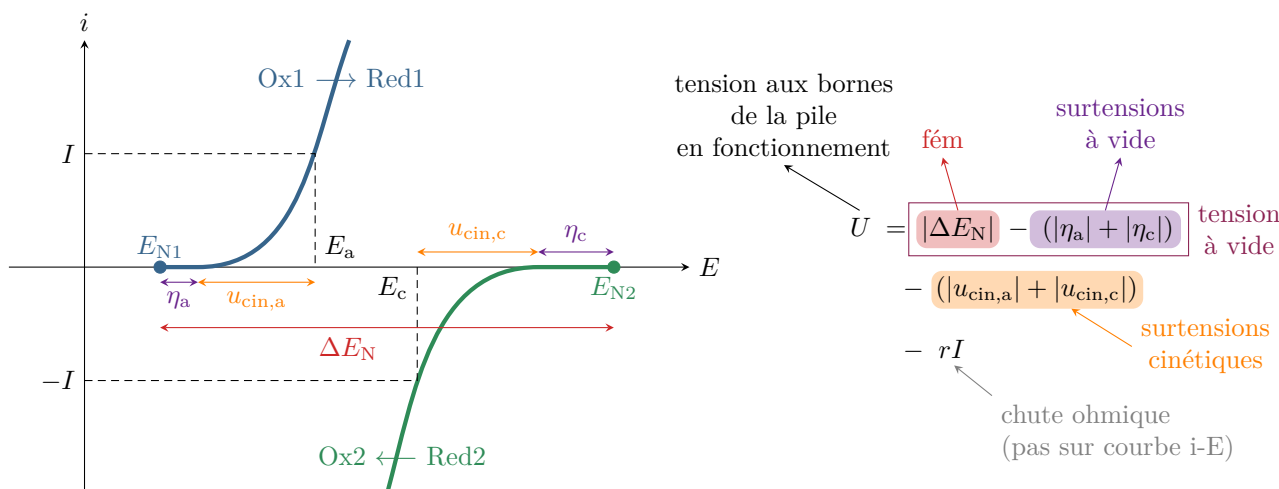
Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ». Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

Thèmes abordés dans ce bloc de révisions : oxydoréduction et diagrammes potentiel-pH.

II - Rappels de cours

II.1 - Comparaison des courbes i-E pour une pile et un électrolyseur

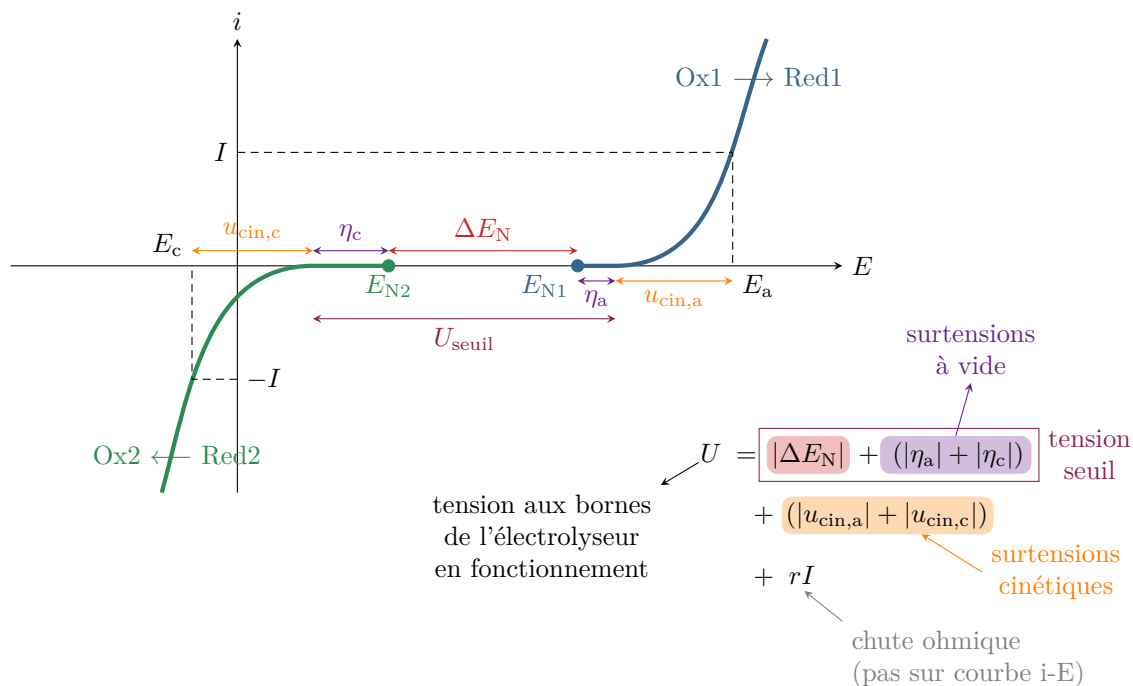
- **Pile** : La réaction dans une pile est spontanée, les courbes i-E des deux couples mis en jeu sont donc telles qu'il puisse exister un potentiel mixte. Ceci implique que le potentiel de la cathode soit supérieur à celui de l'anode.



Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'une pile en fonctionnement est toujours inférieure à sa tension à vide à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique.

Remarque : en pratique, les couples utilisés dans les piles sont presque toujours rapides ($\eta_a = \eta_c = 0$) si bien qu'il n'y a généralement pas lieu de distinguer tension à vide et fém de la pile.

• **Électrolyseur** : La réaction dans un électrolyseur ne peut pas avoir lieu spontanément (c'est bien pour ça qu'elle est forcée!), les courbes i-E des deux couples mis en jeu sont donc telles qu'il n'existe pas de potentiel mixte. Par conséquent, le potentiel de l'anode est supérieur à celui de la cathode.



Comme le montrent les courbes ci-dessus, la tension aux bornes d'un électrolyseur en fonctionnement est toujours supérieure à sa tension seuil à cause des surtensions cinétiques et de la chute ohmique.

Remarque : la différence ΔE_N des potentiels de Nernst ne porte pas de nom particulier, notamment le terme « fém d'un électrolyseur » n'existe pas.

II.2 - Analogie entre courbe i-E et diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance renseigne qualitativement sur la stabilité thermodynamique de l'oxydant et/ou du réducteur d'un couple en fonction du potentiel redox qui lui est imposé : voir figure 1. Le potentiel frontière E_{fr} dépend des conventions retenues, mais qualitativement lorsqu'un équilibre chimique est atteint avec l'oxydant et le réducteur présents en quantités macroscopiques on a $E_N \simeq E_{fr}$.

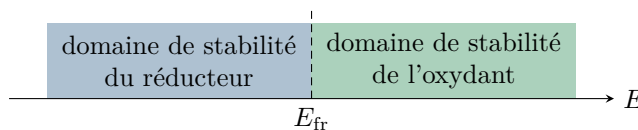


Figure 1 – Diagramme de stabilité d'un couple redox.

La courbe intensité-potentiel du couple, voir figure 2, peut s'interpréter d'une façon analogue. La partie supérieure de la courbe ($i > 0$) renseigne sur le comportement en oxydation : elle s'interprète comme le diagramme de stabilité de l'oxydant uniquement. Réciproquement, la partie inférieure de la courbe renseigne sur le comportement en réduction et s'interprète comme le diagramme de stabilité du réducteur uniquement. Les surtensions entraînent un élargissement apparent des domaines de stabilité : la cinétique bloque un processus thermodynamiquement possible.

Ces interprétations trouvent toute leur utilité lorsque l'on doit étudier la superposition de plusieurs courbes intensité-potentiel. Nous avons tracé en cours la courbe résultant de la présence de deux couples redox présents en des quantités comparables. Une autre situation que l'on rencontre fréquemment est celle d'un métal contenant des impuretés : dans ce cas, plusieurs couples interviennent, mais une espèce est largement majoritaire. Dans ce cas, le potentiel et le courant se déterminent uniquement avec la courbe i-E du métal, et le devenir des impuretés par une lecture de type diagramme de prédominance.

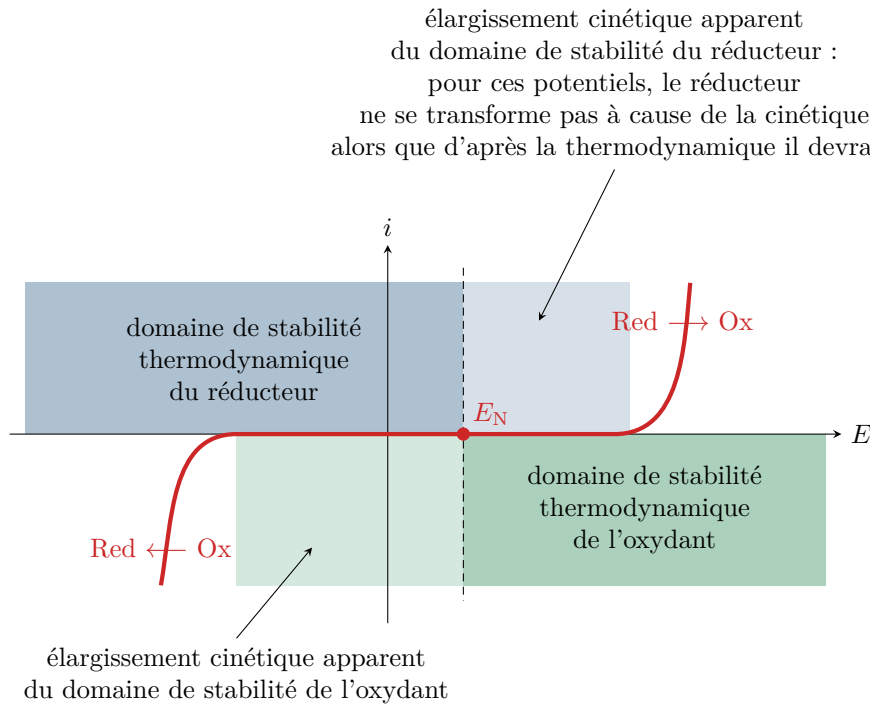


Figure 2 – Courbe intensité-potential d'un couple redox (très) lent.

Illustrons ces idées sur l'exemple du raffinage électrolytique du cuivre. L'anode est une électrode de cuivre impur, les principales impuretés étant le plomb et l'argent ; et la cathode est une électrode de cuivre très pur. Qualitativement, l'anode se dissout au fur et à mesure de l'électrolyse et les ions Cu^{2+} formés se déposent sur la cathode alors que les impuretés restent en solution. On parle ainsi de procédé à anode soluble. Les courbes i - E des couples mis en jeu sont schématisées figure 3.

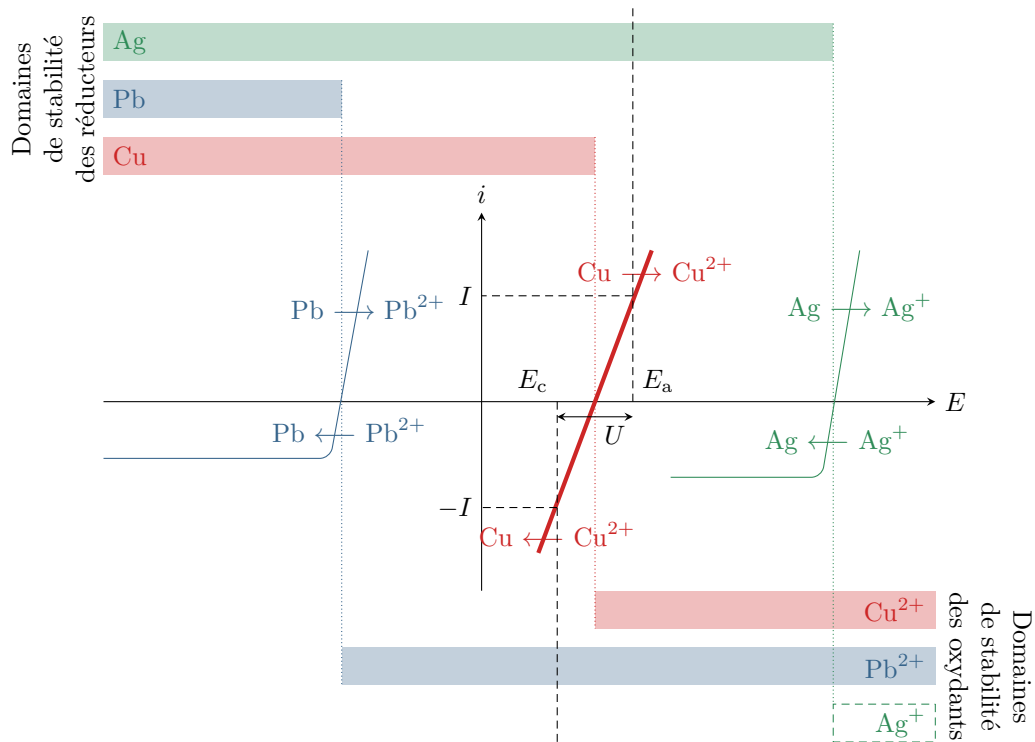


Figure 3 – Courbes intensité-potential utiles pour interpréter le raffinage électrolytique du cuivre.

Pour faire simple, considérons que c'est le courant I d'électrolyse qui est imposé. Comme le cuivre est très majoritaire, les potentiels de l'anode E_a et de la cathode E_c se déterminent graphiquement en ne considérant **que** la courbe du couple Cu^{2+}/Cu . On constate que le potentiel E_a de l'anode est hors du domaine de stabilité du cuivre, qui se dissout dans le bain d'électrolyse sous forme de cations Cu^{2+} . De plus, le potentiel E_c de la cathode est hors

du domaine de stabilité des ions Cu^{2+} . Ils vont donc se déposer à la cathode sous forme de cuivre métallique.

Expliquons maintenant ce qu'il advient des impuretés, pour qui les courbes i-E doivent se lire comme des diagrammes de prédominance. Les domaines de stabilité sont représentés figure 3.

- ▷ le potentiel E_a de l'anode est hors du domaine de stabilité du plomb solide, si bien que les impuretés de plomb passent en solution sous forme de Pb^{2+} ... mais comme le potentiel E_c est dans le domaine de stabilité de Pb^{2+} alors ces ions ne peuvent pas réagir à la cathode et restent en solution ;
- ▷ le potentiel E_a de l'anode se trouve dans le domaine de stabilité de l'argent solide, les impuretés d'argent ne passent donc pas en solution et tombent au fond de la cellule d'électrolyse au fur et à mesure que l'anode de cuivre se dissout.

Remarque : si des ions Ag^+ étaient présents dans le bain d'électrolyse, alors ils seraient susceptibles de se déposer à la cathode car son potentiel E_c est hors de leur domaine de stabilité ... mais comme ces ions ne sont jamais formés à l'anode, le problème ne se pose pas (et c'est pourquoi j'ai représenté leur domaine de stabilité en pointillés).

En conclusion, seul le cuivre métallique se dépose à la cathode. Les impuretés de plomb sont dissoutes en solution et celles d'argent sont tombées au fond sous forme solide. Le cuivre a donc bien été purifié.

III - Questions de cours

1 - On mélange $V = 100$ mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration C et le même volume V d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de même concentration C . On donne le produit de solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $K_s = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

1.a - Écrire l'équation de dissolution du chromate d'argent. Définir le produit de solubilité.

1.b - Le précipité se forme-t-il si $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$?

1.c - Même question pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

K_s est défini comme la constante d'équilibre de la réaction de dissolution



Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel de la réaction de dissolution après mélange et avant toute réaction, sans oublier la dilution (qui explique les facteurs 2 ci-dessous) :

$$Q_{r,i} = [\text{CrO}_4^{2-}]_i \times [\text{Ag}^+]_i^2 = \frac{C}{2} \times \frac{C^2}{4} = \frac{C^3}{8}$$

- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} > K_s$ donc précipitation ;
- ▷ Pour $C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_{r,i} < K_s$ donc pas de précipitation ;

2 - Déterminer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans une solution de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Zn^{2+} . On donne $pK_s = 16,4$.

Équation de dissolution : $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$, de constante d'équilibre K_s .

Au tout début de la précipitation, le solide est présent donc la loi d'action des masses s'applique mais très peu de solide a été formé donc $[\text{Zn}^{2+}] \simeq C_0$. Ainsi,

$$C_0 \times [\text{HO}^-]^2 = K_s$$

L'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est atteint également, donc

$$[\text{HO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e,$$

si bien que

$$\frac{C_0 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_s \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \log C_0 = 6,8.}$$

3 - Écrire la loi de Nernst relative à un couple redox donné par l'interrogateur.

Exemples pour s'entraîner : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}$ ou encore $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

4 - Établir le diagramme potentiel-pH de l'eau. Les couples de l'eau doivent absolument, impérativement, et inconditionnellement être connus. Même s'il serait mieux de les connaître, les valeurs des potentiels standard pourront être

rappelées si besoin, de même que les conventions de frontière pour les espèces gazeuses.

5 - Schématiser le montage à trois électrodes et expliquer le rôle de chacune d'elles.

6 - À partir de données fournies par l'interrogateur, représenter l'allure de la courbe intensité-potentiel d'un couple redox.

Les données seront les suivantes :

- ▷ *potentiel standard et concentration de la solution (pour le calcul du potentiel de Nernst) ;*
- ▷ *couple rapide ou lent, surtensions le cas échéant ;*
- ▷ *surtensions des couples de l'eau sur l'électrode considérée (pour la fin des paliers de diffusion sur le mur du solvant).*

7 - Présenter la structure d'une pile et celle d'un électrolyseur en justifiant.

J'attends en particulier que l'étudiant explique pourquoi une pile doit (la plupart du temps) être séparée en deux demi-piles reliées par un pont salin alors que ce n'est (la plupart du temps) pas le cas pour un électrolyseur.

8 - Sur un exemple décrit par l'interrogateur, expliquer qualitativement le fonctionnement d'une pile : sens du courant ou polarité, réactions électrochimiques aux électrodes, anode et cathode, mouvement des porteurs de charge. L'interrogateur précisera ou bien le sens du courant dans le circuit extérieur, ou bien la polarité de la pile (fém).

On se limitera aux cas les plus simples ! Les cas plus compliqués (électrolyte solide, pile de concentration, etc.) sont à réserver pour les exercices. J'ai traité en cours l'exemple de la pile Daniell, qui peut tout à fait être réutilisé comme support à cette question de cours.

9 - Sur un exemple décrit par l'interrogateur, expliquer qualitativement le fonctionnement d'un électrolyseur : sens du courant ou de la tension d'électrolyse, réactions électrochimiques aux électrodes, anode et cathode, mouvement des porteurs de charge. L'interrogateur précisera ou bien le sens du courant forcé par le générateur, ou bien le sens (signe) de la tension d'électrolyse.

On se limitera aux cas les plus simples ! Les cas plus compliqués sont à réserver aux exercices. J'ai traité en cours l'exemple de l'électrolyse de l'eau entre deux électrodes de platine, qui peut tout à fait être réutilisé comme support à cette question de cours.

10 - En s'appuyant sur un tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel, comparer la tension à vide et la tension en fonctionnement d'une pile.

11 - Définir la tension seuil d'électrolyse. En s'appuyant sur un tracé qualitatif de courbes intensité-potentiel, comparer la tension seuil et la tension en fonctionnement d'un électrolyseur.

Sur ces deux questions, le tracé des courbes pourra être fourni par le colleur ou laissé à l'initiative de l'étudiant.

IV - Pour compléter vos TD

🔥🔥🔥 **Attention !** Tous ces exercices ne sont pas « à faire », concentrez-vous sur ce qui vous pose des difficultés.

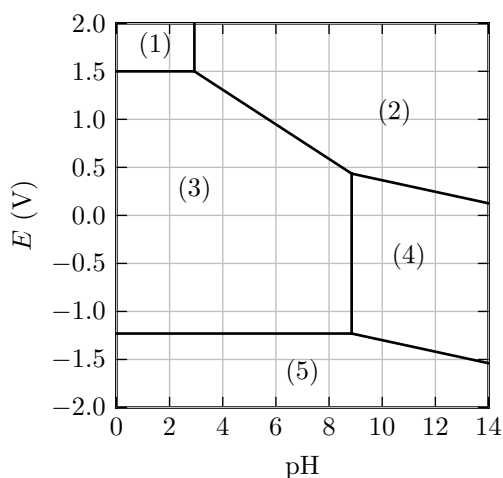
Signification des pictogrammes :

- 💡 Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- ✂️ Difficulté technique et calculatoire ;
- ⊗ Exercice important.

Exercice 1 : Autour du manganèse

[oral banque PT | 💡 1 | ✂️ 2 | ⊗]

Cet exercice assez simple permet une révision de la loi de Nernst et des diagrammes potentiel-pH. Je le recommande à tout le monde.



Données : numéro atomique $Z = 25$, $E^\circ(\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Mn}_{(\text{s})}) = -1,19 \text{ V}$.

- 1 - Donner la configuration électronique de l'atome de manganèse dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il ?
- 2 - Comment s'appelle l'ion MnO_4^- ? Donner le nombre d'oxydation du manganèse dans MnO_4^- . Pourquoi dit-on que c'est l'une des configurations les plus stables ?
- 3 - Donner les nombres d'oxydation du manganèse dans les espèces $\text{Mn}_{(\text{s})}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Placer les différentes espèces sur le diagramme E-pH.
- 4 - Montrer que la concentration de tracé est $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 5 - Estimer le produit de solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Exercice 2 : Hydrométallurgie du zinc

[💡 2 | ✂️ 1]

Un exercice intéressant car il permet de revoir à la fois la lecture des courbes i - E pour l'interprétation des réactions spontanées et une électrolyse un peu complexe.

Cet exercice s'intéresse à l'hydrométallurgie du zinc, c'est-à-dire l'obtention de zinc métallique par des transformations en solution aqueuse.

Données : potentiel standard $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; masse molaire du zinc $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constante de Faraday $\mathcal{F} = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Document 1 : Principales étapes de l'hydrométallurgie du zinc

- **Lixiviation** : Le minerai contenant des sulfures et oxydes de zinc (ZnS et ZnO) est broyé puis solubilisé dans l'acide sulfurique, dans lequel les sulfures et oxydes se dissolvent. On obtient alors une solution contenant des ions Zn^{2+} accompagnés de diverses impuretés cationiques.
- **Cémentation** : Pour éliminer les impuretés, on procède à un ajout de poudre de zinc solide dans la solution, qui est ensuite filtrée.
- **Électrolyse** : Après cémentation, on obtient une solution de sulfate de zinc, qui est fortement acidifiée puis électrolysée. Les cathodes sont en aluminium et les anodes en plomb, inattaquables en milieu sulfurique. Le zinc est finalement récupéré par grattage mécanique des cathodes.

Analysons l'étape de cémentation. Les principales impuretés à éliminer sont les ions cadmium Cd^{2+} , cuivre Cu^{2+} et nickel Ni^{2+} .

1 - À l'aide de la figure 4, justifier le procédé de cémentation en écrivant les équations bilans des réactions qui ont lieu. Sous quelle forme se trouvent les impuretés à l'issue de la cémentation ? À quoi sert le filtrage de la solution ?

2 - Utiliser de la poudre de zinc métallique pour produire du zinc métallique peut sembler contre-intuitif. Pourquoi l'idée est-elle en fait astucieuse ?

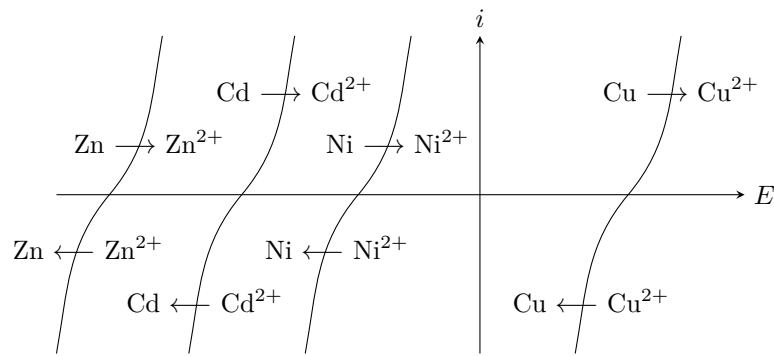


Figure 4 – Courbes intensité-potential pour l'interprétation de la cémentation.

La solution issue de la cémentation est acidifiée par ajout d'acide sulfurique jusqu'à atteindre un pH nul, puis électrolysée avec des électrodes d'aluminium et de plomb inattaquables en milieu sulfurique. Nous ferons l'hypothèse dans la suite que les ions sulfate ne participent à aucune réaction.

3 - Lister les réactions électrochimiques qui peuvent avoir lieu à l'anode et à la cathode. En déduire la réaction d'électrolyse qui aurait lieu si seule la thermodynamique entrait en compte. Pourrait-on produire du zinc métallique de la sorte ?

4 - À l'aide de la figure 5 identifier la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu. Quelle en est l'origine électrochimique ?

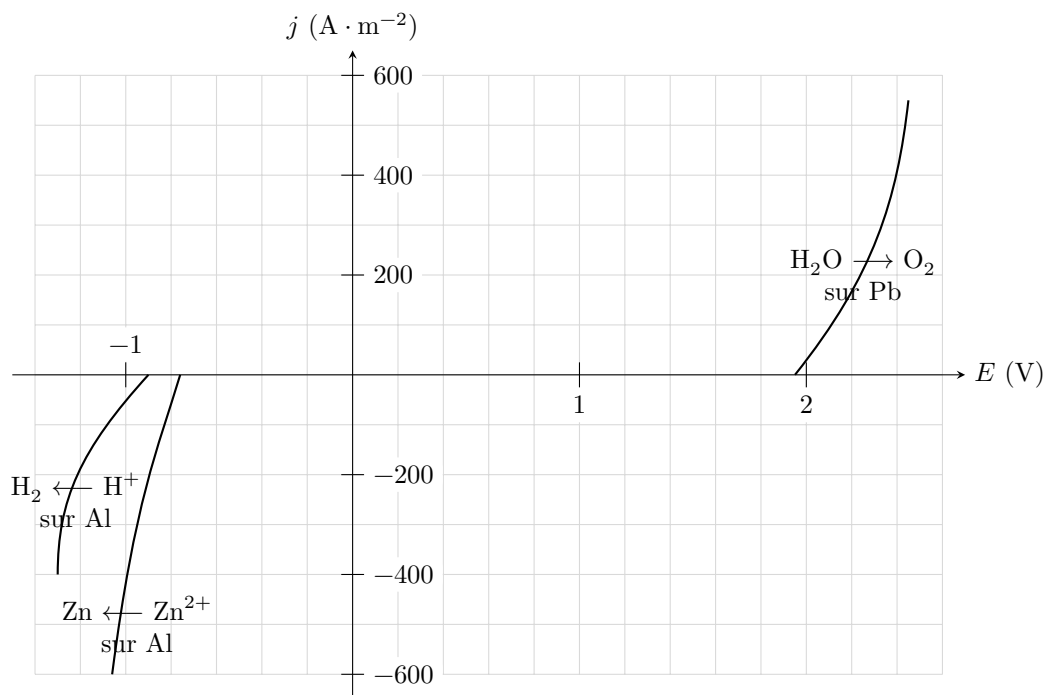


Figure 5 – Courbes intensité-potential pour l'interprétation de l'électrolyse.

5 - On souhaite une densité de courant de $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la réduction de Zn^{2+} . Justifier que pour une telle intensité deux réactions d'électrolyse concurrentes ont lieu. Quelle est la densité de courant totale ?

6 - En déduire le rendement faradique r de l'électrolyse, c'est-à-dire la proportion de la charge transférée d'une électrode à l'autre permettant de réellement déposer du zinc à la cathode.

7 - Quelle tension faut-il appliquer entre les électrodes ? La différence de potentiel nécessaire est en réalité de $4,2 \text{ V}$. Quelle peut être l'origine de cet écart ?

8 - Déterminer la masse de zinc déposée par m^2 d'électrode et par heure d'électrolyse. Une installation industrielle peut compter jusqu'à une centaine de cathodes de $1,5 \text{ m}^2$. Quelle est sa production quotidienne ?

9 - Déterminer l'énergie nécessaire à la production de 1 kg de zinc.

Exercice 3 : Précipitations compétitives

[💡 2 | ✂ 1]

Un petit exercice pour retravailler avec les lois d'actions des masses et les conditions d'existence des précipités, mais il ne me semble pas essentiel.

On dispose d'une solution contenant les ions Cl^- et I^- à la même concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à laquelle on ajoute progressivement une solution de nitrate d'argent. Deux précipités peuvent apparaître, AgCl et AgI . Les précipitations sont dites compétitives. Elles sont successives si, au moment où la deuxième précipitation commence, la concentration restante du premier anion est inférieure à 1 % de sa valeur initiale, et simultanées sinon.

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$.

1 - Déterminer la concentration minimale en Ag^+ à partir de laquelle se forme chaque précipité. En déduire celui qui apparaît le premier dans le bécher.

2 - Les précipitations sont-elles successives ou simultanées ?

V - Correction des exercices**Exercice 1 : Autour du manganèse**

[oral banque PT | 💡 1 | ✂ 2 | ☒]

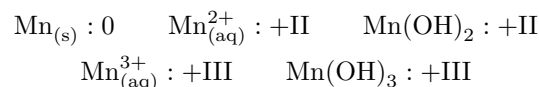
1 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Il appartient au bloc *d* et au groupe des semi-métaux.

2 L'ion MnO_4^- est le **permanganate**. Son nombre d'oxydation vaut

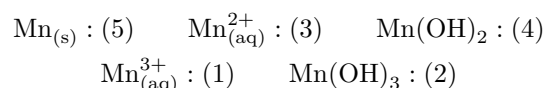
$$\text{NO}(\text{Mn}) + 4\text{NO}(\text{O}) = -1 \quad \text{d'où} \quad \text{NO}(\text{Mn}) = -1 - 4 \times (-2) \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{NO}(\text{Mn}) = +\text{VII}.}$$

Ainsi, la configuration électronique du manganèse dans l'ion permanganate est analogue à celle qu'il aurait s'il avait perdu 7 électrons. Sa configuration serait alors en $3p^6$, c'est-à-dire la **configuration d'un gaz noble**.

3 Calculons le NO du manganèse dans les différentes espèces :



Les hydroxydes étant plus basiques que les cations, on en déduit



4 Étudions la frontière redox entre Mn^{2+} et Mn . D'après la loi de Nernst,

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log[\text{Mn}^{2+}]$$

et sur la frontière,

$$E_{\text{fr}} = E^\circ + 0,03 \log c_0.$$

Ainsi,

$$\log c_0 = \frac{E_{\text{fr}} - E^\circ}{0,03} = \frac{-1,25 + 1,19}{0,03} = -2$$

ce qui donne bien une concentration de tracé $c_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5 Étudions la frontière acide-base entre $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et Mn^{2+} . La réaction de dissolution s'écrit



D'après la loi d'action des masses, lorsque le solide est présent,

$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = [\text{Mn}^{2+}] \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}.$$

Ainsi, sur la frontière où $[\text{Mn}^{2+}] = c_0$,

$$K_s = c_0 \frac{K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

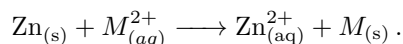
On lit $\text{pH} = 8,6$, et ainsi

$$K_s = 10^{-2} \times \frac{10^{-2 \times 14}}{10^{-2 \times 8,6}} = 10^{-12,8} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{p}K_s = -\log K_s = 12,8.}$$

Exercice 2 : Hydrométallurgie du zinc

[💡 2 | ✂️ 1]

1 Reproduisons figure 6 les courbes i - E données par l'énoncé en ne conservant que les branches intéressantes, c'est-à-dire uniquement celles qui correspondent aux espèces présentes dans la solution issue du processus de lixiviation. Même si les courbes sont trop raides pour qu'il puisse être tracé sur la figure, on constate qu'il existe un **potentiel mixte** pour la réaction de Zn avec chaque impureté présente : ces réactions ont donc lieu. L'équation bilan avec une impureté M^{2+} quelconque s'écrit



Les impuretés se trouvent **sous forme métallique**, le filtrage permet donc de les éliminer afin de les valoriser.

En particulier, la production mondiale de cadmium ne repose que sur l'exploitation des résidus de la métallurgie du zinc.

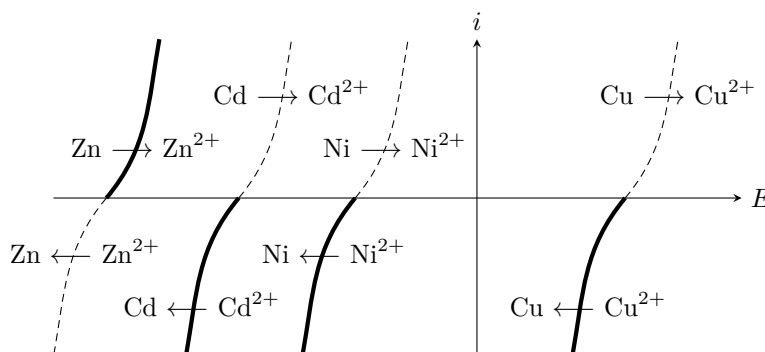
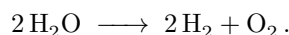


Figure 6 – Courbes i - E pour l'interprétation de la cémentation.

2 Le but de l'opération est de produire du Zn ... or on consomme du Zn pour former du Zn^{2+} , ce qui ne semble pas optimal. C'est toutefois astucieux, car cela permet d'éliminer les impuretés sans en ajouter de nouvelles. En effet, l'utilisation d'un autre réducteur aurait simplement remplacé les impuretés par d'autres, et on peut constater sur les courbes i - E qu'une électrolyse aurait pu permettre à toutes impuretés de se redéposer à la cathode.

3 Les électrodes et les ions sulfate étant considérés inertes, les espèces présentes susceptibles de réagir sont les ions Zn^{2+} , l'eau et H^+ . Ainsi à l'anode on ne peut qu'oxyder l'eau en O_2 , et à la cathode on peut réduire Zn^{2+} et H^+ . On constate sur la figure 7 que, thermodynamiquement, la réaction la plus facile est l'électrolyse de l'eau,



Évidemment, cette réaction ne produit pas de zinc !

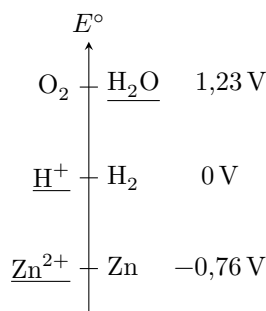
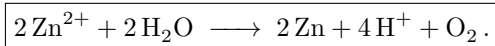


Figure 7 – Axe des potentiels standards.

Rappelons que lorsque deux réactions d'électrolyses concurrentes peuvent avoir lieu, c'est celle de plus petite tension seuil qui a lieu prioritairement (cela se voit très bien avec des courbes i - E). En ne considérant que les données thermodynamiques, la tension seuil est égale à la différence des potentiels de Nernst, que l'on peut approximer par l'écart entre les potentiels standard.

4 La courbe en réduction du couple H^+/H_2 est décalée vers la gauche à cause d'une forte **surtension**. C'est donc la réaction d'électrolyse de Zn^{2+} qui demande la plus petite tension seuil. Ainsi, la réaction d'électrolyse qui a réellement lieu est



5 Raisonons par lecture graphique des courbes de la figure 8, en cherchant le potentiel des deux électrodes pour lequel la densité de courant d'électrolyse du zinc est $j_{\text{Zn}} = 500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. Au potentiel de la cathode donnant cette densité de courant (en valeur absolue!), la réduction de H^+ se fait avec un courant non nul de l'ordre de $j_{\text{H}^+} = 70 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ et vient concurrencer celle de Zn^{2+} . La densité de courant totale à imposer est donc

$$j_{\text{tot}} = j_{\text{Zn}} + j_{\text{H}^+} = 570 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}.$$

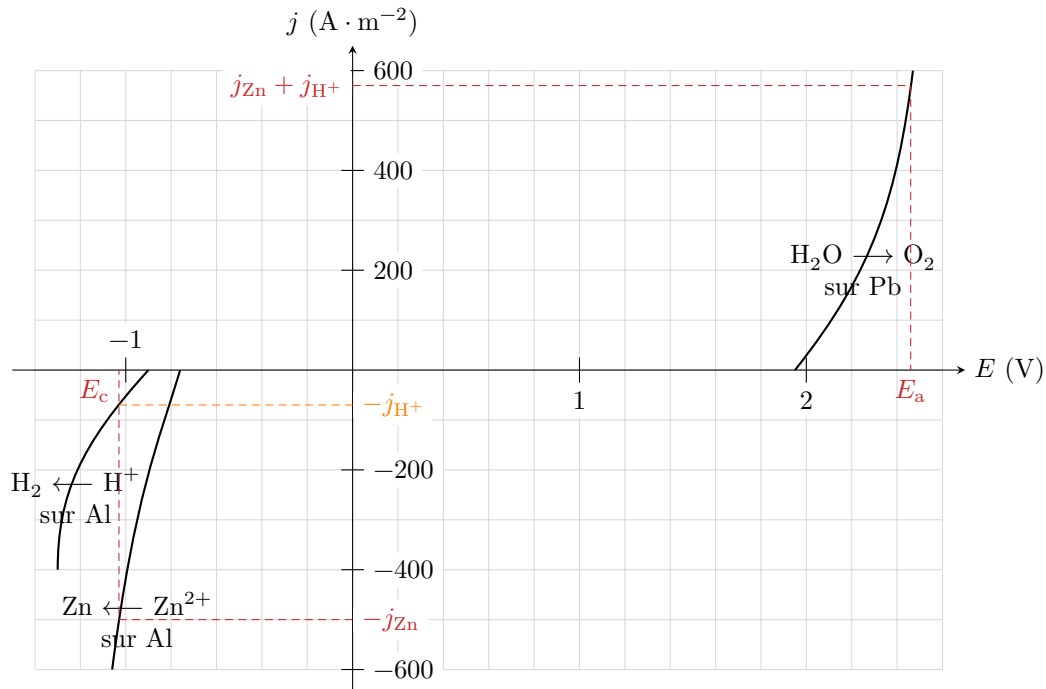


Figure 8 – Courbes i-E pour l'interprétation de l'électrolyse.

6 La charge transférée est directement proportionnelle au courant et donc à la densité de courant. Ainsi,

$$r = \frac{\text{charge utile}}{\text{charge totale}} = \frac{j_{\text{Zn}}}{j_{\text{tot}}} = 88 \%$$

7 Plaçons le point de fonctionnement anodique figure 8 à partir de la densité de courant totale. On lit alors

$$\begin{cases} E_a = 2,45 \text{ V} \\ E_c = -1,05 \text{ V} \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \boxed{U = E_a - E_c = 3,5 \text{ V}.}$$

La tension à imposer est en réalité supérieure à la tension calculée à cause des phénomènes de chute ohmique dans l'électrolyseur.

8 Raisonons pour $\Delta t = 1 \text{ h}$ et $S = 1 \text{ m}^2$ d'électrode. D'après un bilan de matière, former 1 mol de zinc exige de transférer 2 mol d'électrons. Ainsi, la charge totale Q transférée pendant la durée Δt vaut

$$\begin{aligned} Q &\stackrel{\text{chimie}}{=} 2n_{\text{Zn}} \times \mathcal{N}_A \times e = \frac{2m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \mathcal{F} \\ &\stackrel{\text{élec}}{=} I_{\text{Zn}} \Delta t = j_{\text{Zn}} S \Delta t \end{aligned}$$

Par identification, on en déduit

$$\boxed{m_{\text{Zn}} = \frac{M_{\text{Zn}} j_{\text{tot}} S \Delta t}{2\mathcal{F}}}$$

On récupère donc **0,610 kg de zinc par heure d'électrolyse et par m² d'électrode.**

Ne pas oublier de convertir Δt en secondes pour la cohérence des unités.

L'installation considérée produit donc une masse quotidienne de

$$m_{\text{tot}} = 0,610 \times 24 \times (100 \times 1,5) \quad \text{soit} \quad \boxed{m_{\text{tot}} = 2,2 \text{ tonnes par jour.}}$$

9 L'énergie consommée par l'électrolyseur pendant une durée Δt vaut

$$\mathcal{E} = I_{\text{tot}} U \Delta t = \frac{I_{\text{Zn}}}{r} U \Delta t$$

Or on a montré à la question précédente que

$$I_{\text{Zn}} \Delta t = \frac{2m_{\text{Zn}} \mathcal{F}}{M_{\text{Zn}}} \quad \text{donc} \quad \boxed{\mathcal{E} = \frac{2m_{\text{Zn}} \mathcal{F} U}{r M_{\text{Zn}}}.}$$

Ainsi, le procédé consomme $1,4 \cdot 10^7 \text{ J}$ par kg de zinc produit.

Exercice 3 : Précipitations compétitives

[💡 2 | ✂ 1]

La concentration $[\text{Ag}^+]$ dans le bécher part de 0 et augmente progressivement, mais en particulier elle est « à la première goutte versée » inférieure au seuil de précipitation des deux précipités.

1 Calculons la concentration en Ag^+ au tout début de la précipitation, c'est-à-dire lorsque l'équilibre vient d'être atteint mais que la concentration en I^- et Cl^- est encore quasiment égale à C_0 .

Au tout début de la précipitation de AgCl ,

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} = \frac{K_s(\text{AgCl})}{C_0} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

De même, au tout début de la précipitation de AgI ,

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} C_0 \quad \text{d'où} \quad [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgI}} = \frac{K_s(\text{AgI})}{C_0} = 7,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

C'est donc le **précipité d'iodure d'argent** qui apparaît en premier.

2 Ici, les précipitations sont successives si lorsque la précipitation de AgCl commence ($[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}$) la concentration restante en ions I^- est inférieure à 1% de sa valeur initiale, c'est-à-dire inférieure à $0,01C_0$. Comme le solide AgI est bien sûr présent, alors à cet instant d'après la LAM

$$K_s(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}} [\text{I}^-]_{\text{restant}} \quad \text{d'où} \quad [\text{I}^-]_{\text{restant}} = \frac{K_s(\text{AgI})}{[\text{Ag}^+]_{\text{min,AgCl}}} = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Comme $[\text{I}^-]_{\text{restant}} < \frac{C_0}{100}$ alors **les deux précipitations sont successives**.