

Oxydoréduction – corrigé des exercices

Table des matières

Oxydation et réduction, oxydants et réducteurs	2
Comment équilibrer les équations des réactions rédox.....	6
Couples rédox.....	10
Dosages d'oxydoréduction	13
Les piles électrochimiques.....	15
Piles et accumulateurs.....	20
Electrolyses	25

Oxydoréduction 1

Oxydation et réduction, oxydants et réducteurs

Rappel des règles de calcul des nombres d'oxydation (NO)

1. Le NO d'un élément à l'état de **corps simple** est égal à **zéro**.
2. Le NO d'un **ion monoatomique** est égal à **sa charge**.
3. La somme des NO des atomes d'une **molécule** est égal à **zéro**.
4. La somme des NO des atomes d'un **ion complexe** est égal à **la charge du ion complexe**.
5. Le NO de **l'hydrogène** est pratiquement toujours égal à **+I**, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (H_2 où $NO = 0$), ou si la règle n° 2 prend le dessus (par exemple NaH avec l'ion H^- où $NO = -I$).
6. Le NO de **l'oxygène** est pratiquement toujours égal à **- II**, sauf si la règle n° 1 prend le dessus (O_2 où $NO = 0$), ou dans le cas de H_2O_2 où la règle n° 5 est prise en considération, $NO = +I$ pour l'hydrogène, ce qui impose $NO = -I$ pour l'oxygène par la règle n° 3.

1

Complétez :

Une oxydation est

Un oxydant est

Un oxydant se alors qu'un réducteur

Une réaction d'oxydoréduction est une

Réponses :

Une oxydation est **une perte d'électrons**.

Un oxydant est **un accepteur d'électrons**.

Un oxydant se **réduit** alors qu'un réducteur **s'oxyde**.

Une réaction d'oxydoréduction est une **réaction de transfert d'électrons**.

2

Que vaut le nombre d'oxydation :

a) du fer dans Fe ?

b) du phosphore dans P_4 ?

c) du soufre dans S_8 ?

d) de carbone dans CH_4 ?

e) du carbone dans CO_2 ?

f) du chlore dans $HClO_4$?

g) du carbone dans CO_3^{2-} ?

h) du phosphore dans PO_4^{3-} ?

i) du magnésium dans MgO ?

j) du chlore dans $MgCl_2$?

k) du sodium dans $NaCl$?

l) du soufre dans Na_2SO_4 ?

Réponses :

a) Fe est sous forme de corps simple. La règle n° 1 impose un NO = 0.

b) P_4 est sous forme de corps simple. La règle n° 1 impose un NO = 0.

c) S_8 est sous forme de corps simple. La règle n° 1 impose un NO = 0.

d) La règle n° 5 impose un NO = +I pour H. La règle n° 3 impose une somme des NO = 0 pour la molécule. 4 H à +I donne +4, à compenser par -4.

Conclusion : le carbone a un NO = -IV.

e) La règle n° 6 impose un NO = -II pour O. La règle n° 3 impose une somme des NO = 0 pour la molécule. 2 O à -II donne -4, donc à compenser par +4.

Conclusion : le carbone a un NO = +IV.

f) La règle n° 5 impose un NO = +I pour H et la règle n° 6 impose un NO = -II pour O. La règle n° 3 impose une somme des NO = 0 pour la molécule. 4 fois -II et 1 fois +I donne -7, à compenser par +7.

Conclusion : le chlore a un NO = +VII.

g) La règle n° 6 impose un NO = -II pour O. La règle n° 4 impose une somme des NO correspondant à la charge du ion, c'est-à-dire -2. 3 O à -II donne -6, donc à compenser par +4 pour avoir une somme de -2.

Conclusion : le carbone a un NO = +IV.

h) La règle n° 6 impose un NO = -II pour O. La règle n° 4 impose une somme des NO correspondant à la charge du ion, c'est-à-dire -3. 4 O à -II donne -8, donc à compenser par +5 pour avoir une somme de -3.

Conclusion : le phosphore a un NO = +V.

i) MgO est un corps ionique composé d'un ion Mg^{2+} et d'un ion O^{2-} . C'est la règle n° 2 qui entre en ligne de compte.

Conclusion : le magnésium a un NO = +II.

j) $MgCl_2$ est un corps ionique composé d'un ion Mg^{2+} et de deux ions Cl^- . C'est la règle n° 2 qui entre en ligne de compte.

Conclusion : le chlore a un NO = -I.

k) $NaCl$ est un corps ionique composé d'un ion Na^+ et de d'un ion Cl^- . C'est la règle n° 2 qui entre en ligne de compte.

Conclusion : le sodium a un NO = +I.

l) Na_2SO_4 est un corps ionique composé de deux ions Na^+ et d'un ion SO_4^{2-} . C'est la règle n° 4 qui entre en ligne de compte : la somme des NO doit faire -2. La règle n° 6 impose un NO = -II pour O. 4 O à -II donne -8, donc à compenser par +6 pour avoir une somme de -2.

Conclusion : le soufre a un NO = +VI.

3

a) Comment varie le nombre d'oxydation lors d'une réduction

b) L'équation : $K \longrightarrow K^+ + e^-$ représente-t-elle une réduction ?

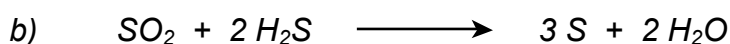
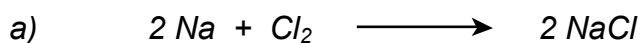
Réponses :

a) Le nombre d'oxydation **diminue** lors d'une **réduction**.

b) Non. En effet, K perd un électron pour devenir positif. Le nombre d'oxydation passe ainsi de 0 à +1, donc **augmente** : il s'agit d'une **oxydation**.

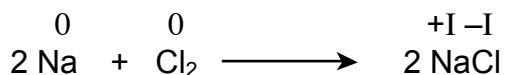
4

Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :



Réponses :

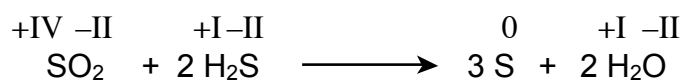
a) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



Na passe de 0 à +1, donc donne 1 électron : Na est le réducteur.

Cl passe de 0 à -1, donc accepte 1 électron : Cl₂ est l'oxydant.

b) On attribue les nombres d'oxydations pour chaque élément à gauche et à droite de l'équation :



S dans le SO₂ passe de +IV à 0, donc accepte 4 électrons : SO₂ est l'oxydant.

S dans H₂S passe de -II à 0, donc donne 2 électrons : H₂S est le réducteur.

5

Que vaut le nombre d'oxydation de l'azote dans les espèces chimiques suivantes :



- a) Dans lesquelles l'azote est-il complètement oxydé ?
 b) Dans lesquelles l'azote est-il complètement réduit ?
 c) Dans lesquelles l'azote peut-il jouer le rôle d'oxydant ?
 d) Dans lesquelles l'azote peut-il jouer le rôle de réducteur ?

Réponses :



a) L'azote est complètement oxydé lorsqu'il a complètement vidé sa dernière couche électronique. C'est le cas lorsqu'il a un NO = +V, donc dans N_2O_5 et NO_3^- .

b) L'azote est complètement réduit lorsqu'il a complètement rempli sa dernière couche électronique. C'est le cas lorsqu'il a un NO = - III, donc dans NH_3 et K_3N .

c) L'azote peut jouer le rôle d'oxydant uniquement s'il peut encore accepter des électrons, donc pour tous les NO sauf NO = - III. N est oxydant dans N_2O_5 , N_2 , NO_3^- et $LiNO_2$.

d) L'azote peut jouer le rôle de réducteur uniquement s'il peut encore donner des électrons, donc pour tous les NO sauf NO = +V. N est réducteur dans N_2 , NH_3 , K_3N et $LiNO_2$.

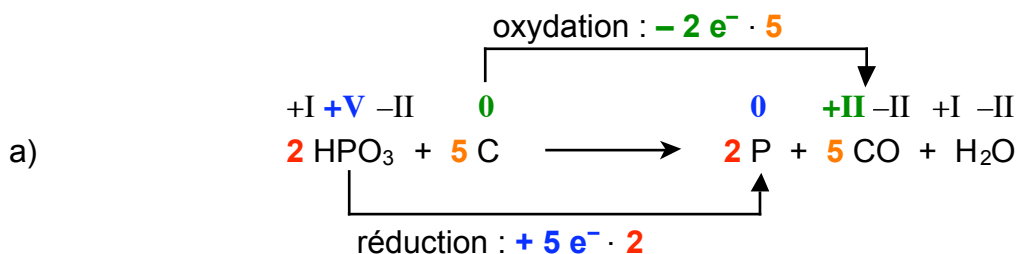
Oxydoréduction 2

Comment équilibrer les équations des réactions rédox

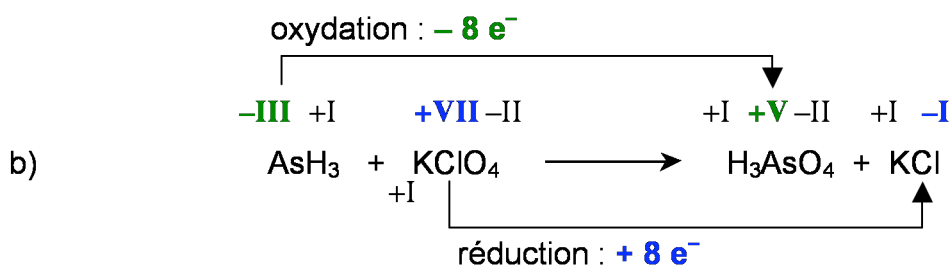
Équilibrez les équations suivantes à l'aide des nombres d'oxydation et indiquez : l'oxydation, la réduction, l'oxydant et le réducteur :

- a) $\text{HPO}_3 + \text{C} \longrightarrow \text{P} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{AsH}_3 + \text{KClO}_4 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KCl}$
- c) $\text{AsH}_3 + \text{KClO}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{KCl}$
- d) $\text{Sn} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- e) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- f) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
- g) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- h) $\text{CuO} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- i) $\text{Sb} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$
- j) $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- k) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
- l) $\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$

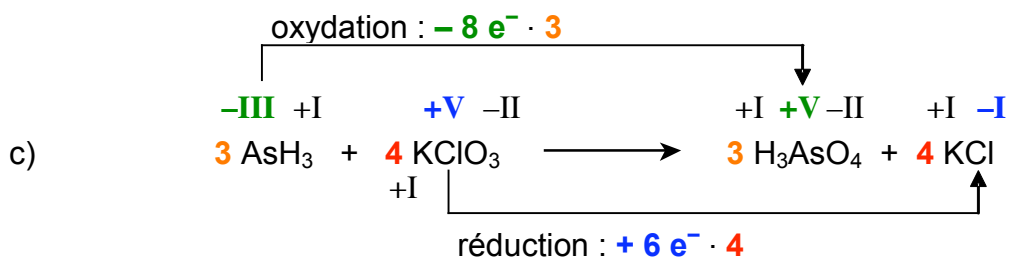
Réponses :



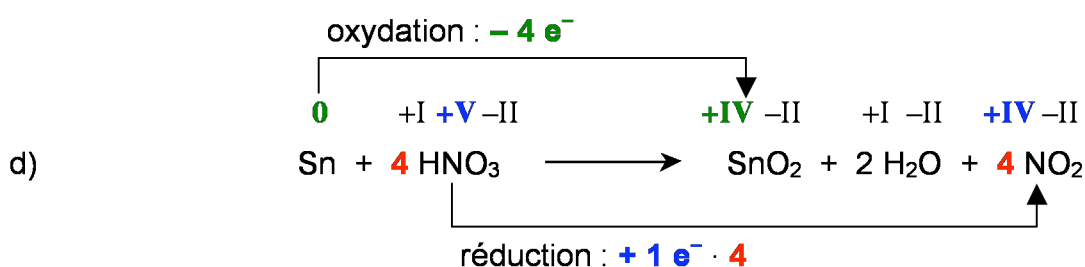
HPO_3 est l'oxydant.
C est le réducteur.



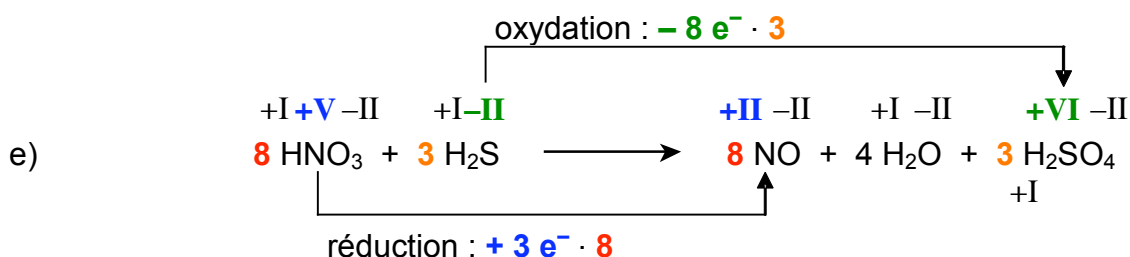
KClO_4 est l'oxydant.
 AsH_3 est le réducteur.



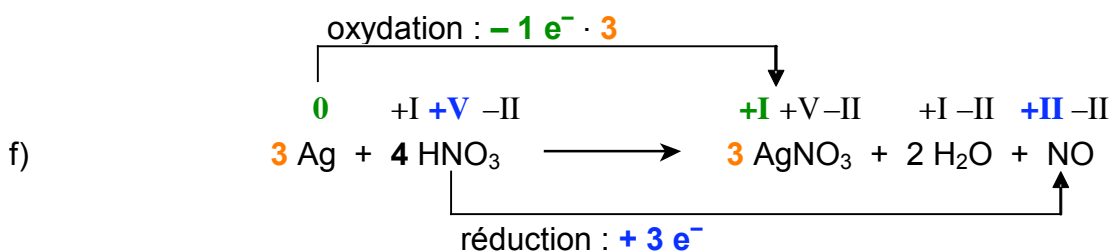
KClO₃ est l'oxydant.
AsH₃ est le réducteur.



HNO₃ est l'oxydant.
Sn est le réducteur.

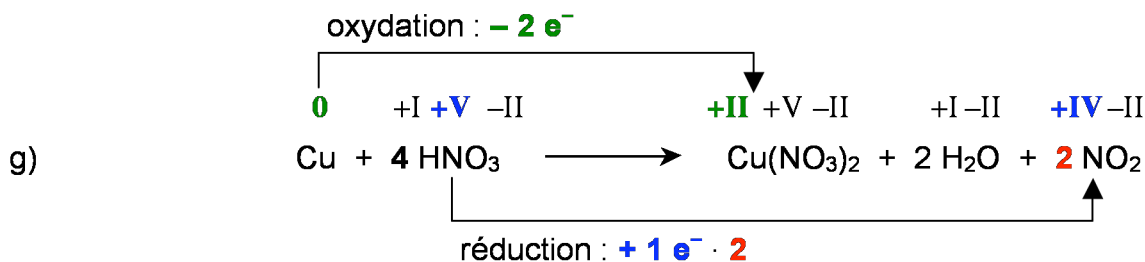


HNO₃ est l'oxydant.
H₂S est le réducteur.



HNO₃ est l'oxydant.
Ag est le réducteur.

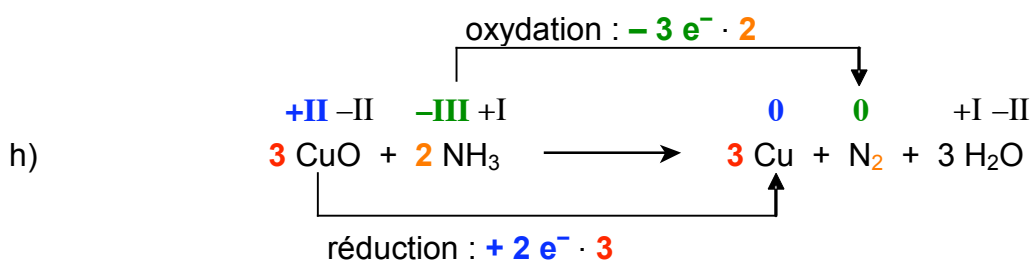
- Sur les 4 HNO₃, un seul est réduit. Les 3 autres HNO₃ libèrent leur nitrate sans échange d'électron pour former les 3 AgNO₃.



HNO₃ est l'oxydant.

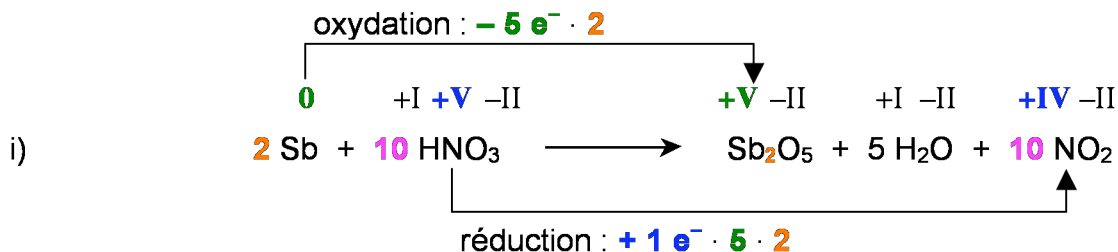
Cu est le réducteur.

- Sur les 4 HNO₃, 2 sont réduits. Les 2 autres HNO₃ libèrent leur nitrate sans échange d'électron pour former le Cu(NO₃)₂.



CuO est l'oxydant.

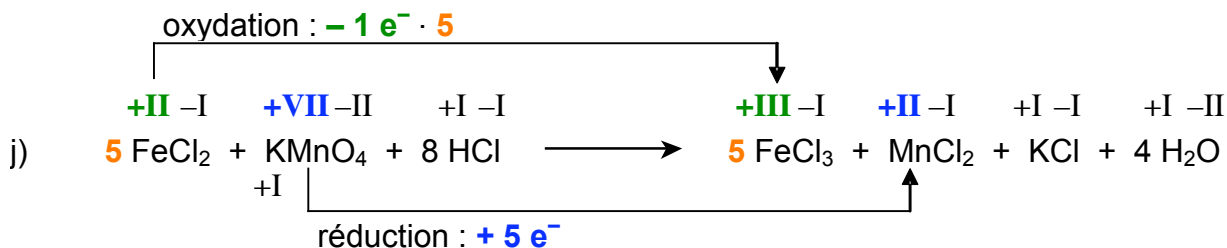
NH₃ est le réducteur.



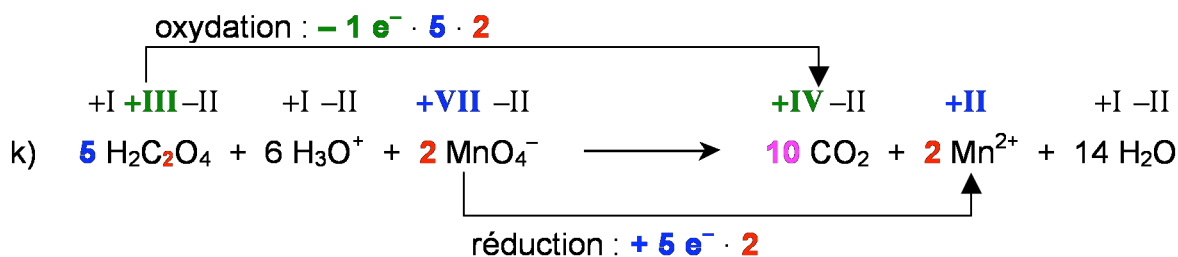
HNO₃ est l'oxydant.

Sb est le réducteur.

- L'équilibre du transfert des électrons conduit au multiple commun 5. Mais l'oxyde d'antimoine Sb₂O₅ contient 2 Sb, ce qui implique une multiplication du nombre d'électrons transférés par 2, donc un transfert de 5 · 2 = 10 électrons. Ceci oblige à multiplier les 5 HNO₃ et les 5 NO₂ par 2 donnant respectivement 10 HNO₃ et 10 NO₂.

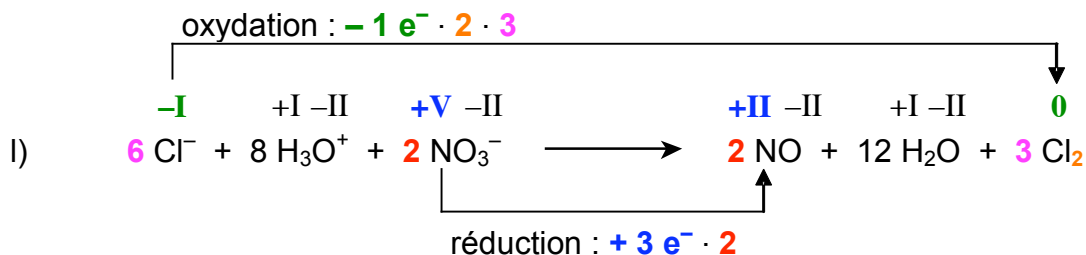


KMnO₄ est l'oxydant.
FeCl₂ est le réducteur.



MnO₄⁻ est l'oxydant.
H₂C₂O₄ est le réducteur.

- L'équilibre du transfert des électrons conduit au multiple commun **5**. Mais l'acide oxalique H₂C₂O₄ contient **2** C, ce qui implique une multiplication du nombre d'électrons transférés par **2**, donc un transfert de $5 \cdot 2 = 10$ électrons. Ceci oblige à multiplier les **5** CO₂ par **2** donnant **10** CO₂, ainsi que le MnO₄⁻ et le Mn²⁺ par **2**.
- Pour équilibrer le reste de l'équation, il faut tenir compte qu'il y a une charge de $+2 \cdot 2 = +4$ à droite, donc il faut obtenir la même charge à gauche de l'équation, à savoir $(-1 \cdot 2) + (+1 \cdot 6) = +4$. Cela implique **6** H₃O⁺. Finalement, pour équilibrer les hydrogènes, il faut **14** H₂O. Le nombre des oxygènes est de **34** des deux côtés.



NO₃⁻ est l'oxydant.
Cl⁻ est le réducteur.

- Le chlore gazeux est formé de **2** Cl, ce qui implique une multiplication du nombre d'électrons transférés par **2**, donc un transfert de $1 \cdot 2 = 2$ électrons. Ensuite, on équilibre le transfert des électrons avec le multiple commun **6**, ce qui donne **6** Cl⁻ et **3** Cl₂, ainsi que **2** NO₃⁻ et **2** NO.
- Pour équilibrer le reste de l'équation, il faut tenir compte qu'il n'y a pas de charge de à droite. Donc, à gauche de l'équation, il faut $(-1 \cdot 6) + (-1 \cdot 2) + (+1 \cdot 8) = 0$. Cela implique **8** H₃O⁺. Finalement, pour équilibrer les hydrogènes, il faut **12** H₂O. Le nombre des oxygènes est de **14** des deux côtés.

Oxydoréduction 3

Couples rédox

A l'aide d'un tableau de couples redox, indiquez l'équation de chacune des réactions suivantes :

1. On jette un morceau de sodium dans l'eau.

Réponse :

Le couple Na/Na^+ est au-dessus du couple $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ dans le tableau. Donc, c'est H_2O qui peut oxyder Na .

Le réducteur est Na , qui s'oxyde en Na^+ .

L'oxydant est H_2O qui va se réduire en H_2 et OH^- .

L'équation de l'oxydation est : $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

Après combinaison : $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$

2. On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de HCl .

Réponse :

Le couple Zn/Zn^{2+} est au-dessus du couple H_2/H^+ dans le tableau. Donc, c'est H^+ de l'acide qui peut oxyder Zn .

Le réducteur est Zn , qui s'oxyde en Zn^{2+} .

L'oxydant est H^+ qui va se réduire en H_2 .

L'équation de l'oxydation est : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

$(2 \text{H}^+ + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{Cl}^-)$

Après combinaison : $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

3. On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de HCl .

Réponse :

Le couple H_2/H^+ est au-dessus du couple Cu/Cu^{2+} dans le tableau. Ainsi, pas de réaction avec H^+ . Pas de réaction possible non plus avec Cl^- , puisque le couple Cl^-/Cl_2 est en dessous de Cu/Cu^{2+} .

Donc pas de réaction.

4. On jette un morceau de cuivre dans une solution aqueuse de HNO_3 .

Réponse :

Le couple Cu/Cu^{2+} est au-dessus du couple NO/NO_3^- dans le tableau (on prend le plus grand écart possible entre les E°). Donc, c'est NO_3^- qui peut oxyder Cu.

Le réducteur est Cu, qui s'oxyde en Cu^{2+} .

L'oxydant est NO_3^- qui va se réduire en NO et H_2O .

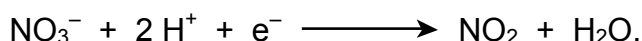
L'équation de l'oxydation est : $\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Après combinaison : $3 \text{Cu} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Remarque : Comment expliquer l'apparition de NO_2 , la vapeur brune observée expérimentalement ?

On voit dans le Formulaire et Tables qu'au potentiel $E^\circ = 0,81 \text{ V}$, il y a également une formation possible de ce gaz :



Mais NO_2 en présence de NO_3^- réagit à son tour en devenant un réducteur pour l'ion nitrate, se retransformant en NO_3^- qui de son côté se réduit en NO.

En fait, les deux réactions ont lieu, mais comme NO_2 est gazeux, il sort du milieu réactionnel et peut ainsi être observé, car n'étant plus en présence de NO_3^- , il ne peut plus se réoxyder.

5. On jette un morceau de zinc dans une solution aqueuse de AgNO_3 .

Réponse :

Le couple Zn/Zn^{2+} est au-dessus du couple Ag/Ag^+ dans le tableau. Donc, c'est Ag^+ qui peut oxyder Zn. Mais le couple NO/NO_3^- est encore plus en dessous. Donc, selon l'écart des potentiels rédox, c'est ce dernier qui va réagir avec le zinc.

Le réducteur est Zn, qui s'oxyde en Zn^{2+} .

L'oxydant est NO_3^- qui va se réduire en NO.

L'équation de l'oxydation est : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$

Après combinaison : $3 \text{Zn} + 2 \text{NO}_3^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Remarque : L'argent peut se réduire pendant le processus, puisque le couple Ag/Ag^+ est au-dessous dans le tableau des couples rédox, donc deux réactions auront lieu au début, à savoir la réduction de l'argent et la réduction de NO_3^- . Mais Ag sera oxydé par les nitrates encore en solution, donc l'argent métallique ne sera pas observable au final.

6. On mélange de l'eau de chlore (Cl_2) avec une solution aqueuse de KBr .

Réponse :

Le couple Br^-/Br_2 est au-dessus du couple Cl^-/Cl_2 dans le tableau. Donc, c'est Cl_2 qui peut oxyder Br^- .

Le réducteur est Br^- , qui s'oxyde en Br_2 .

L'oxydant est Cl_2 qui va se réduire en Cl^- .

L'équation de l'oxydation est : $2 \text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Cl}^-$

Après combinaison : $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{Cl}^-$

7. On mélange de l'eau de brome (Br_2) avec une solution aqueuse de NaI .

Réponse :

Le couple I^-/I_2 est au-dessus du couple Br^-/Br_2 dans le tableau. Donc, c'est Br_2 qui peut oxyder I^- .

Le réducteur est I^- , qui s'oxyde en I_2 .

L'oxydant est Br_2 qui va se réduire en Br^- .

L'équation de l'oxydation est : $2 \text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Br}^-$

Après combinaison : $2 \text{I}^- + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 2 \text{Br}^-$

8. On mélange de l'eau d'iode (I_2) avec une solution aqueuse de KBr .

Réponse :

Le couple I^-/I_2 est au-dessus du couple Br^-/Br_2 dans le tableau. Ainsi, Br^- ne peut pas oxyder I_2 .

Donc pas de réaction.

9. On mélange une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium avec une solution aqueuse de sulfate de fer(II).

Réponse :

Le couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est au-dessus du couple $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ dans le tableau. Donc, c'est MnO_4^- qui peut oxyder Fe^{2+} .

Le réducteur est Fe^{2+} , qui s'oxyde en Fe^{3+} .

L'oxydant est MnO_4^- qui va se réduire en Mn^{2+} .

L'équation de l'oxydation est : $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

L'équation de la réduction est : $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Après combinaison : $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \longrightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

Oxydoréduction 4

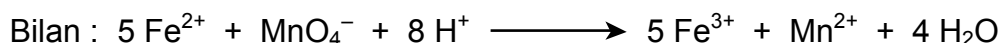
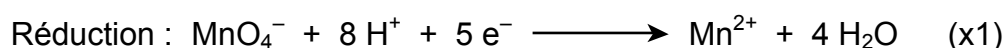
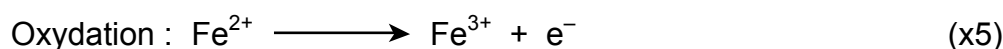
Dosages d'oxydoréduction

1

On pèse 1,0 g de sulfate de fer(II) impur. On le dissout dans un peu d'eau et on acidifie la solution à l'aide d'acide sulfurique et on ajoute la solution de permanganate. La coloration rose persistante est obtenue lorsque nous avons ajouté 24,5 mL d'une solution de permanganate de potassium 0,025 M. Calculez la masse de sulfate de fer(II) dans 1,0 g de sulfate de fer impur.

Réponse :

Equation rédox :



On connaît : La masse du réducteur impur : 1,0 g

La concentration de l'oxydant : $C_{\text{ox}} = 0,025 \text{ M}$

On mesure : Le volume d'oxydant : $V_{\text{ox}} = 24,5 \text{ mL} = 0,0245 \text{ L}$

On calcule : Le nombre de moles d'oxydant : $n_{\text{ox}} = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = 6,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Le nombre de moles de réducteur seul : $n_{\text{red}} = 5n_{\text{ox}} = 3,0625 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La masse du réducteur sans les impuretés : $m_{\text{red}} = n_{\text{red}} \cdot M_{\text{FeSO}_4} =$
 $= 3,0625 \cdot 10^{-3} \cdot 151,91 = 0,465 \text{ g}$

2

L'anion thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) est un réducteur capable de réduire l'iode (I_2) en anions iodure.

a) Etablissez l'équation de la réaction sachant qu'en libérant deux électrons, deux anions thiosulfate se transforment en un anion tétrathionate ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).

b) Les solutions d'ions Γ^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ sont incolores. Celles d'iode sont jaunes ou brunes suivant la concentration.

La coloration brune de l'iode disparaissant au contact des ions thiosulfate, on peut utiliser cette réaction pour doser le iode. Dès que l'on dépasse le point d'équivalence la solution se décolore puisque toutes les molécules d'iode sont consommées.

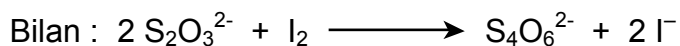
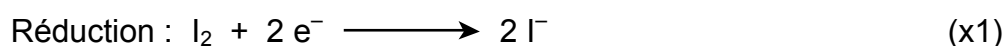
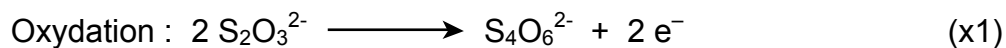
Pour rendre ce dosage plus précis, on utilise un indicateur de fin de réaction, l'empois d'amidon. Celui-ci forme avec l'iode un composé de couleur bleue. Cet indicateur est utilisé en faible quantité quand la solution d'iode est devenue très pâle, juste avant l'équivalence.

On prélève un volume $V_{\text{ox}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'iode à doser. La coloration bleue est obtenue lorsque nous avons ajouté $16,0 \text{ mL}$ d'une solution de thiosulfate $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Quelle est la concentration de la solution d'iode ?

Réponse :

Equation rédox :



On connaît : Le volume de l'oxydant : $V_{\text{ox}} = 20 \text{ mL} = 0,020 \text{ L}$

La concentration du réducteur ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) : $C_{\text{red}} = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On mesure : Le volume du réducteur : $V_{\text{red}} = 16,0 \text{ mL} = 0,016 \text{ L}$

On calcule : Le nombre de moles du réducteur : $n_{\text{red}} = C_{\text{red}} \cdot V_{\text{red}} = 0,00192 \text{ mol}$

Le nombre de moles de l'oxydant (I_2) : $n_{\text{ox}} = \frac{n_{\text{red}}}{2} = 0,00096 \text{ mol}$

La concentration de l'oxydant : $C_{\text{ox}} = n_{\text{ox}}/V_{\text{ox}} = 0,048 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Oxydoréduction 5

Les piles électrochimiques

1

Pile plomb – argent

On désire mesurer la tension à vide aux bornes d'une pile plomb – argent.

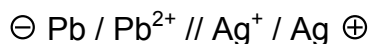
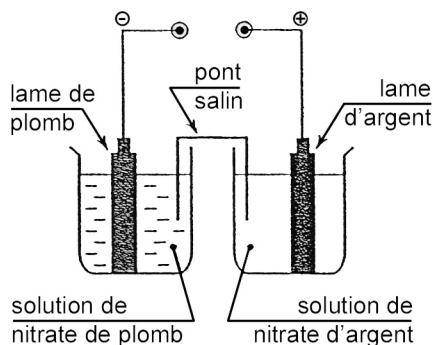
- Expliquez comment procéder.
- Faites un schéma de la pile en indiquant ses pôles positif et négatif.
- Indiquez les réactions aux électrodes.
- Indiquez la valeur de la différence de potentiel indiquée par le voltmètre.

Réponses :

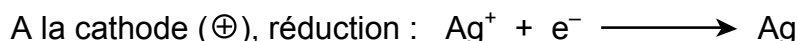
- Pour mesurer la tension à vide d'une pile plomb – argent, il faut préparer deux demi-piles séparées par un pont électrolytique (cf. schéma au point b).

On remplit la première demi-pile avec une solution aqueuse de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et la deuxième demi-pile avec une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On place une électrode de plomb dans la solution de nitrate de plomb et une électrode d'argent dans la solution de nitrate d'argent. Finalement, on place un pont électrolytique entre les deux demi-piles. L'électrode de plomb est branchée sur la borne négative d'un voltmètre et l'électrode d'argent sur la borne positive du voltmètre et l'on mesure la tension.

- Schéma de la pile :



- Les réactions aux électrodes sont :



- Le couple Pb/Pb^{2+} est à $-0,13 \text{ V}$ et le couple Ag/Ag^+ à $0,8 \text{ V}$. Le voltmètre indiquera donc la tension $U = 0,93 \text{ V}$.

2

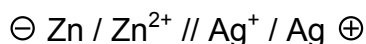
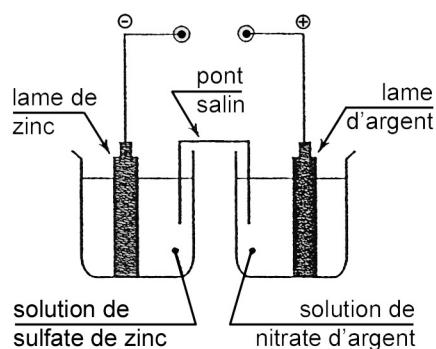
Pile zinc – argent

Une lame de Zn est plongée dans 100 mL d'une solution de ZnSO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et une lame de Ag dans 100 mL d'une solution de AgNO_3 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Schématisez cette pile. Quelles sont les électrodes négative et positive de cette pile ?
- Ecrivez les équations des demi-réactions à chaque électrode de la pile en précisant si c'est l'anode ou la cathode.
- Déterminez la tension à vide entre les deux électrodes.
- Quelle est la variation de la masse de l'électrode négative lorsqu'on mesure un dépôt de 108 mg sur la lame d'argent.

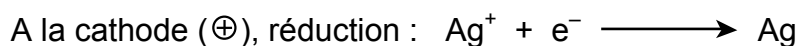
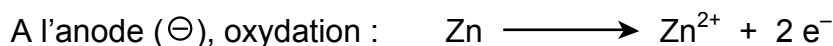
Réponses :

- Schéma de la pile :

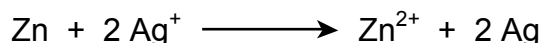


Electrode négative (anode) : zinc.
Electrode positive (cathode) : argent.

- Les réactions aux électrodes sont :



- Le couple Zn/Zn^{2+} est à $-0,76 \text{ V}$ et le couple Ag/Ag^+ à $0,8 \text{ V}$. Donc, la tension à vide $U = 1,56 \text{ V}$.
- Il faut d'abord écrire l'équation globale de l'oxydoréduction en l'équilibrant :



Ainsi, on voit que lorsque 2 moles d'argent se déposent sur la lame de Ag, une seule mole de zinc est dissoute de la lame de Zn. D'abord, on calcule le nombre de moles de Ag correspondant à 108 mg (0,108 g) :

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{r}}} = \frac{0,108}{107,87} = 0,001001 \text{ mol de Ag}$$

Ensuite, on calcule le nombre de moles de Zn et finalement la masse correspondante de zinc :

$$n_{\text{Zn}} = \frac{1}{2} n_{\text{Ag}} = \frac{1}{2} 0,001001 = 5,005 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_r = 5,005 \cdot 10^{-4} \cdot 65,39 = 0,03273 \text{ g} \quad (32,73 \text{ mg})$$

3

Pile fer – étain

Soit la pile : $\text{Fe} / \text{Fe}^{2+} // \text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$

- Quels sont les pôles positif et négatif de cette pile ?
- Ecrivez les demi-réactions aux électrodes et l'équation bilan.
- Quelles sont les concentrations finales en ions Fe^{2+} et Sn^{2+} si chaque demi-pile contient au départ 50 mL de solutions $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et si la lame de fer a diminué de 28 mg ?

Réponses :

- Pôle négatif : fer (anode).
Pôle positif : étain (cathode).
- A l'anode (\ominus), oxydation : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
A la cathode (\oplus), réduction : $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$
Réaction globale : $\text{Fe} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}$
- L'équation globale nous montre que si 1 mol de fer est dissoute, 1 mol d'étain se dépose. La solution en ions Fe^{2+} va augmenter du nombre équivalent de moles d'atomes de fer dissous et la solution en ions Sn^{2+} va diminuer d'autant.

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_r} = \frac{0,028}{55,85} = 5,013 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

On calcule le nombre de moles initiales de Fe^{2+} dans les 50 mL de solution :

$$n_{\text{Fe}^{2+}}^0 = C_0 \cdot V = 0,1 \cdot 0,050 = 0,005 \text{ mol}$$

On calcule le nombre total de moles après la dissolution du fer :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 0,005 + 5,013 \cdot 10^{-4} = 0,0055013 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,0055013}{0,050} = 0,1100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le nombre de mole d'étain est identique à celui du fer avant la réaction, ce qui nous permet de calculer la diminution de concentration :

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = 0,005 - 5,013 \cdot 10^{-4} = 0,0044987 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Sn}^{2+}} = \frac{0,0044987}{0,050} = 0,08997 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

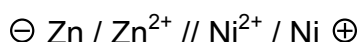
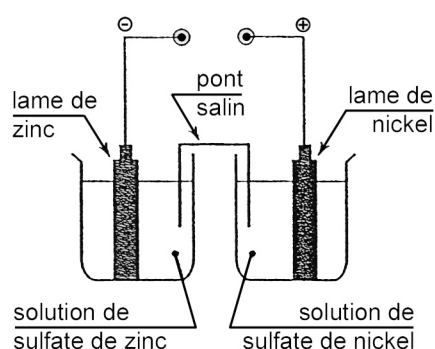
4

Pile zinc – nickel

- a. Faites le schéma de cette pile en indiquant ses pôles positif et négatif.
- b. Ecrivez les demi-réactions d'oxydation et de réduction en précisant à quelle électrode elles ont lieu.
- c. Avant son utilisation, une pile contient 20 mL de NiSO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20 mL de ZnSO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, une lame de nickel de 5,87 g et une lame de zinc de 1,00 g. Déterminez le nombre de moles de chaque corps initialement, puis ce qui reste dans la pile lorsque la lame de Zn pèse 0,5 g.

Réponses :

- a. Schéma de la pile :



- b. A l'anode (\ominus), oxydation : $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
 A la cathode (\oplus), réduction : $\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$
- c. Le principe de calcul est le même que celui de la question 3. La concentration en sulfate de zinc augmente et celle de sulfate de nickel diminue.

On écrit l'équation globale : $\text{Zn} + \text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}$

On calcule le nombre de moles initiales de chaque corps :

$$n_{\text{ZnSO}_4}^0 = n_{\text{Zn}^{2+}}^0 = C_0 \cdot V = 1 \cdot 0,020 = 0,020 \text{ mol} = n_{\text{NiSO}_4}^0$$

$$n_{\text{Zn}}^0 = \frac{m_{\text{Zn}}}{M_r} = \frac{1,00}{65,39} = 0,01529 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ni}}^0 = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_r} = \frac{5,87}{58,69} = 0,1000 \text{ mol}$$

On calcule le nombre de moles de zinc qui se dissolvent :

$$n_{\text{Zn}^{2+}_{\text{dissous}}} = \frac{1 - 0,5}{65,39} = 0,007646 \text{ mol}$$

On calcule le nombre total de moles après la dissolution du zinc :

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = 0,020 + 0,007646 = 0,027646 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{0,027646}{0,020} = 1,3823 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le nombre de mole de sulfate de nickel est identique à celui du sulfate de zinc avant la réaction, ce qui nous permet de calculer la diminution de concentration en ions Ni^{2+} :

$$n_{\text{Ni}^{2+}} = 0,020 - 0,007646 = 0,012354 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{0,012354}{0,020} = 0,6177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Finalement, on calcule la nouvelle masse de la lame de nickel :

$$n_{\text{Ni}} = 0,1000 + 0,007646 = 0,107646 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}} \cdot M_r = 0,107646 \cdot 58,69 = 6,32 \text{ g}$$

Résumé du contenu de la pile à la fin de la réaction :

$$C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{ZnSO}_4} = 1,3823 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{Ni}^{2+}} = C_{\text{NiSO}_4} = 0,6177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$m_{\text{Ni}} = 6,32 \text{ g}$$

$$m_{\text{Zn}} = 0,50 \text{ g}$$

Oxydoréduction 6

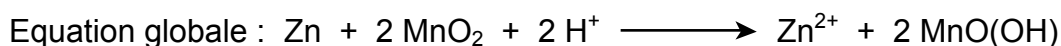
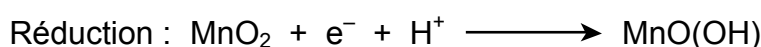
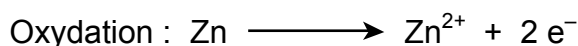
Piles et accumulateurs

1

- a. Une pile saline Leclanché contient 1,13 g de MnO_2 . Quelle est la masse de zinc consommée lorsqu'il ne reste que la moitié du dioxyde de manganèse ?
- b. On remplace le godet en zinc par du fer. Quelle est la masse de fer utilisée ?

Réponses :

- a. D'abord, il faut écrire l'équation rédox globale.



L'équation globale nous montre qu'on consomme deux fois moins de zinc que d'oxyde de manganèse. Il ne reste plus qu'à résoudre le problème par la stœchiométrie.

Calcul du nombre de moles de la masse de MnO_2 consommé, qui correspond à la moitié de 1,13 g :

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m}{M_r} = \frac{0,565}{86,94} = 6,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

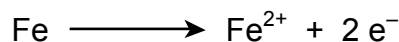
Calcul du nombre de moles de zinc consommé, selon les coefficients de l'équation globale :

$$n_{\text{Zn}} = \frac{n_{\text{MnO}_2}}{2} = \frac{6,499 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,249 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul de la masse correspondante du zinc qui a été consommé :

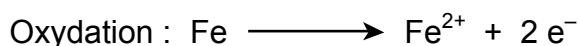
$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_r = 3,249 \cdot 10^{-3} \cdot 65,39 = 0,2125 \text{ g}$$

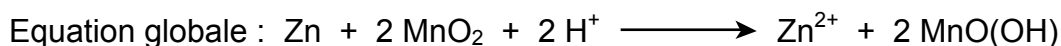
- b. Avec le fer, il y a deux possibilités d'oxydation :



Il faut trouver laquelle des deux oxydations qui aura lieu dans la pile. Le tableau des potentiels standards du Formulaire nous permet de départager les deux oxydations. La première demi-réaction a un potentiel $E^\circ = -0,41 \text{ V}$ et la deuxième, $E^\circ = -0,036 \text{ V}$. L'oxyde de manganèse MnO_2 ne figure pas dans le Formulaire, mais il est forcément en dessous, puisque la réaction a lieu (règle du « Z »). On a vu que l'écart le plus grand (la différence de potentiel la plus grande) est énergétiquement le plus favorable. On choisit donc la demi-réaction d'oxydation la plus haute dans le tableau, à savoir la première : le fer s'oxyde en fer-(II).

En résumé, nous avons la situation suivante :





L'équation globale nous montre une nouvelle fois qu'on consomme deux fois moins de métal (dans ce cas le fer) que d'oxyde de manganèse. Il ne reste plus qu'à résoudre le problème par la stœchiométrie.

Calcul du nombre de moles à partir de la masse de MnO_2 consommé, ce qui correspond à la moitié de 1,13 g :

$$n_{\text{MnO}_2} = \frac{m}{M_r} = \frac{0,565}{86,94} = 6,499 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul du nombre de moles de fer consommé, selon les coefficients de l'équation globale :

$$n_{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{MnO}_2}}{2} = \frac{6,499 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,249 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Calcul de la masse correspondante du fer qui a été utilisé :

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot M_r = 3,249 \cdot 10^{-3} \cdot 55,85 = 0,1815 \text{ g}$$

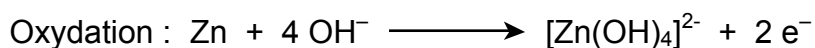
2

Une pile bouton contient 1,85 g d'oxyde d'argent.

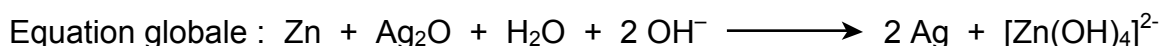
- Ecrivez les réactions d'oxydation et de réduction entre les couples $\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{O}$ ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) et $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ($E^\circ = -1,20 \text{ V}$).*
- Quelle est la tension à vide fournie par la pile ?*
- Quelle est la masse de Zn qui disparaît pendant le fonctionnement de la pile ?*

Réponses :

- La réaction d'oxydation est attribuée au couple qui possède E° le plus petit (règle du « Z »), donc $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$:



- La tension à vide de cette pile est : $\Delta E = 1,54 \text{ V}$.
- Pour calculer la masse de Zn qui disparaît, il faut faire un peu de stœchiométrie. D'abord, il faut écrire l'équation globale de la réaction.



On calcule le nombre de moles d'oxyde d'argent à disposition :

$$n_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{m}{M_r} = \frac{1,85}{231,74} = 7,983 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'équation chimique de la réaction rédox nous montre que pour une mole de Ag_2O , il y a également une mole de zinc qui réagit :

$$n_{\text{Zn}} = n_{\text{Ag}_2\text{O}} = 7,983 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Nous pouvons ainsi trouver, par conversion en retour du nombre de moles, la masse de zinc consommée :

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_r = 7,983 \cdot 10^{-3} \cdot 65,39 = 0,5220 \text{ g}$$

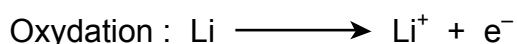
3

Dans une pile au lithium, l'électrolyte est une solution de LiCl dans SO_2 liquide. Son fonctionnement met en jeu les couples : Li / Li^+ et $\text{SO}_2 / \text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

- Ecrivez les équations des réactions aux 2 pôles, puis l'équation globale.
- Si la pile contient 16 g de lithium, quelle masse minimale de SO_2 doit-elle avoir ?

Réponses :

- La réaction d'oxydation est attribuée au couple qui possède E° le plus petit (règle du « Z »), donc Li / Li^+ :

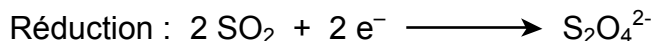


Pour trouver le nombre d'électrons échangés entre SO_2 et $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, il faut calculer le nombre d'oxydation (NO) du soufre dans la molécule et dans l'ion complexe.

Dans SO_2 , NO = +IV

Dans $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, NO = +III

On voit donc que l'atome de soufre est réduit en libérant 1 e^- . En équilibrant les soufres, on obtient :



Finalement, en équilibrant les échanges d'électrons, on trouve :



- Pour calculer la masse minimale de SO_2 à mettre dans la pile, on utilise la même méthode que l'exercice précédent.

On calcule le nombre de moles de lithium à disposition :

$$n_{\text{Li}} = \frac{m}{M_r} = \frac{16}{6,94} = 2,305 \text{ mol}$$

L'équation chimique de la réaction rédox nous montre que pour deux moles de Li, il y a également deux moles de SO_2 qui réagissent, donc une quantité équimolaire :

$$n_{\text{Li}} = n_{\text{SO}_2} = 2,305 \text{ mol}$$

Nous pouvons ainsi trouver, par conversion en retour du nombre de moles, la masse minimale nécessaire de SO_2 :

$$m_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_2} \cdot M_r = 2,305 \cdot 64,06 = 147,69 \text{ g}$$

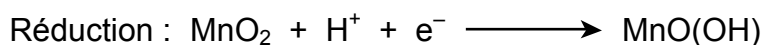
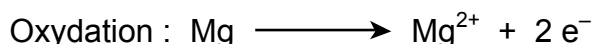
4

Pile au magnésium. C'est une pile Mg – MnO₂ utilisée par les militaires. Cette pile fonctionne comme la pile Leclanché en remplaçant Zn par Mg.

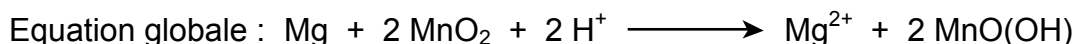
- Ecrivez les équations des réactions aux 2 pôles, puis le bilan de fonctionnement de la pile.*
- Donnez la tension aux bornes de cette pile. MnO₂ / MnO(OH) : E° = 1,01 V.*

Réponses :

- La réaction d'oxydation est attribuée au couple qui possède E° le plus petit (règle du « Z »), donc Mg / Mg²⁺ (E° = -2,37 V) :



Enfin, en équilibrant les échanges d'électrons, on trouve le bilan de fonctionnement de la pile :



- La tension à vide de cette pile est : ΔE = 3,38 V.

5

En 1936, on découvrit en Irak une pièce archéologique d'environ 2000 ans, constituée d'un vase de terre cuite contenant un tube de cuivre recouvert d'oxyde de cuivre(II). A l'intérieur du tube se trouvait un tube de fer isolé du cuivre par un bouchon. D'après les archéologues, cet objet pourrait être la première pile.

- Quels seraient les pôles positif et négatif ?*
- A quoi servait le bouchon ?*
- Quel liquide faudrait-il mettre dans le vase en terre cuite pour que la pile fonctionne : de l'eau, du vinaigre ou de l'huile ?*
- Ecrivez les équations d'oxydation et de réduction.*

Réponses :

- D'après l'échelle des potentiels rédox, le couple Fe / Fe³⁺ est à -0,036 V et le couple Cu / Cu²⁺ à 0,34 V. D'après la règle du « Z », c'est le fer qui est oxydé et le cuivre qui est réduit. L'oxydation a lieu au pôle négatif. On a donc le fer au pôle négatif et le cuivre au pôle positif.
- Le bouchon servait de pont salin.
- Le seul liquide possible est le vinaigre. En effet, pour que la pile fonctionne, il faut des ions dans le pont salin, donc dans le bouchon. Seul le vinaigre contient des ions en solution, puisqu'il s'agit d'acide acétique dans de l'eau. Les ions introduits dans le bouchon seront H₃O⁺ et CH₃COO⁻.

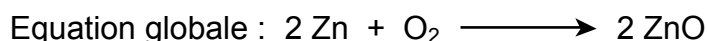
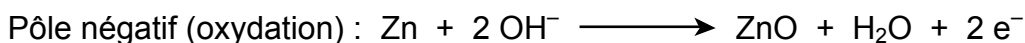
- $$\text{Oxydation : Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3 \text{e}^{-}$$

$$\text{Réduction : CuO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$$

6

Expliquez les réactions qui ont lieu aux 2 pôles lorsqu'une pile Zn – air fonctionne. Quel est le volume d'oxygène utilisé à 20 °C et 98'000 Pa lorsque 0,658 g de zinc ont été consommé ?

Réponse :



Il faut donc deux fois plus de zinc que de dioxygène lors de la réaction électrochimique. On calcule le nombre de moles d'oxygène qui vont réagir par stœchiométrie.

On calcule le nombre de moles de zinc à disposition :

$$n_{\text{Zn}} = \frac{m}{M_r} = \frac{0,658}{65,39} = 0,01006 \text{ mol}$$

L'équation chimique de la réaction rédox nous montre que pour deux moles de Zn, il y a une mole de dioxygène qui réagit :

$$n_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{Zn}}}{2} = 0,005031 \text{ mol}$$

On calcule le volume de O₂ correspondant par la loi des gaz parfaits :

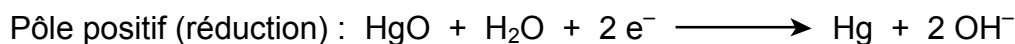
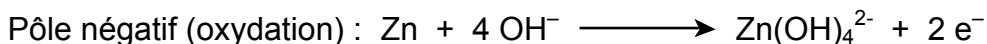
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,005031 \cdot 8,31 \cdot 293}{98000} = 1,250 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 (0,1250 \text{ L})$$

7

Ecrivez les équations d'oxydation et de réduction aux bornes positive et négative d'une pile à l'oxyde de mercure dont le symbole est :



Réponse :



Oxydoréduction 7 Electrolyses

1

On réalise l'électrolyse de 100 mL d'une solution de AgNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entre 2 électrodes de graphite.

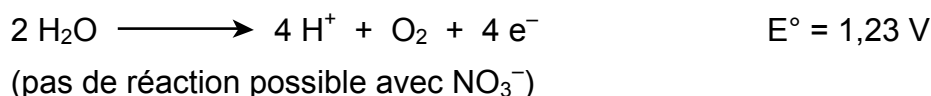
Au bout de 15 minutes, on retire la cathode et on la pèse après l'avoir séchée. On constate une augmentation de 0,45 g.

- Quelles sont les espèces présentes dans la solution ? Ecrivez les équations d'oxydation et de réduction puis le bilan de l'électrolyse.
- Quelle est la tension à vide ?
- Déterminez la concentration finale en ion Ag^+ de la solution.

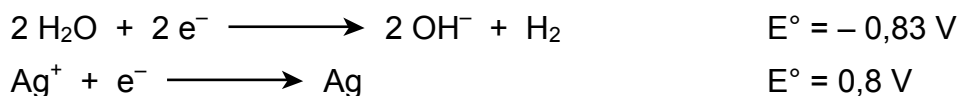
Réponses :

- a. Dans la solution, on a les espèces suivantes : Ag^+ , NO_3^- , H_2O .

A l'anode, l'oxydation fait intervenir le réducteur dont E° est le plus petit :

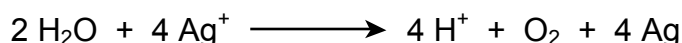


A la cathode, la réduction fait intervenir l'oxydant dont E° est le plus grand :



C'est la réaction avec l'argent qui aura lieu.

Bilan de l'électrolyse :



- b. La tension à vide est : $\Delta E = 0,43 \text{ V}$.
- c. En fait, la pesée nous indique qu'il y a 0,45 g d'argent qui s'est déposé. Pour trouver la concentration finale en ions Ag^+ , il faut savoir combien de ions ont été retirés de la solution, à savoir le nombre d'atomes de Ag déposés sur l'électrode de graphite :

$$n_{\text{Ag}^+} = n_{\text{Ag}} = \frac{m}{M_r} = \frac{0,45}{107,87} = 4,172 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On a 100 mL de solution. Donc, avant l'électrolyse, on avait :

$$n_{\text{Ag}^+}^\circ = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,100 = 0,01 \text{ mol}$$

Après l'électrolyse, il reste donc :

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ après él.}} = n_{\text{Ag}^+}^\circ - n_{\text{Ag}^+} = 0,01 - 4,172 \cdot 10^{-3} = 5,828 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{n}{V} = \frac{5,828 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 0,05828 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2

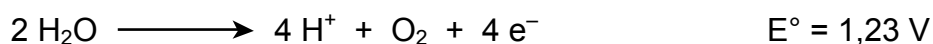
On électrolyse 100 mL d'une solution de NiCl_2 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ entre des électrodes de graphite. La masse de la cathode augmente de 0,59 g.

- Écrivez les équations d'oxydation et de réduction aux électrodes.
- Quel est le volume du gaz obtenu à l'anode à 20°C et $99'000 \text{ Pa}$?

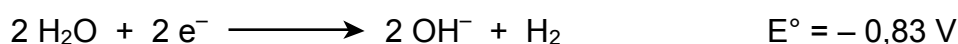
Réponses :

- a. Dans la solution, on a les espèces suivantes : Ni^{2+} , Cl^- , H_2O .

A l'anode, l'oxydation fait intervenir le réducteur dont E° est le plus petit :

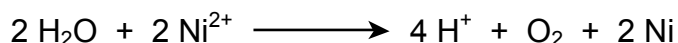


A la cathode, la réduction fait intervenir l'oxydant dont E° est le plus grand :

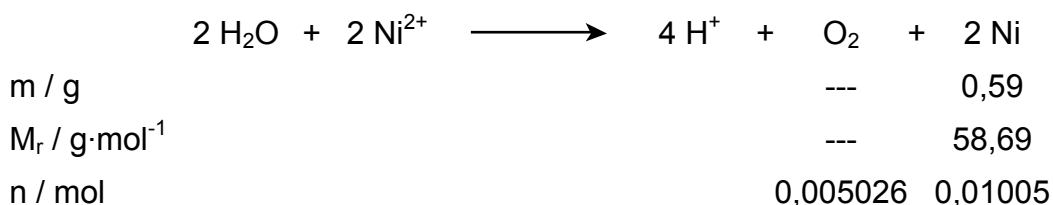


C'est la réaction avec le nickel qui aura lieu.

Bilan de l'électrolyse :



- b. L'équation électrochimique nous montre que le gaz obtenu est de l'oxygène O_2 . On sait que 0,59 g de nickel s'est déposé à la cathode. Cela permet de calculer le nombre de moles de O_2 produites :



Par stœchiométrie, on trouve $n_{\text{O}_2} = 0,005026 \text{ mol}$.

Par la loi des gaz parfaits, on calcule le volume correspondant :

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,005026 \cdot 8,31 \cdot 293}{99000} = 1,236 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 (0,1236 \text{ L})$$

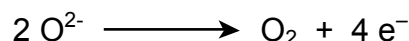
3

On réalise l'électrolyse de l'alumine Al_2O_3 fondu pour obtenir de l'aluminium.

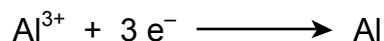
- Écrivez les équations d'oxydation et de réduction, puis l'équation bilan.
- Quel est le volume d'oxygène dégagé pendant l'électrolyse d'une mole de Al_2O_3 sachant que son volume molaire est de 101,7 L dans les conditions de la réaction.
- La bauxite, minerai d'aluminium contient environ 55 % d'alumine. Calculez la masse de bauxite utilisée pour la fabrication d'une tonne d'aluminium.

Réponses :

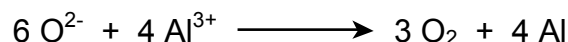
a. A l'anode, il y a l'oxydation des ions oxydes :



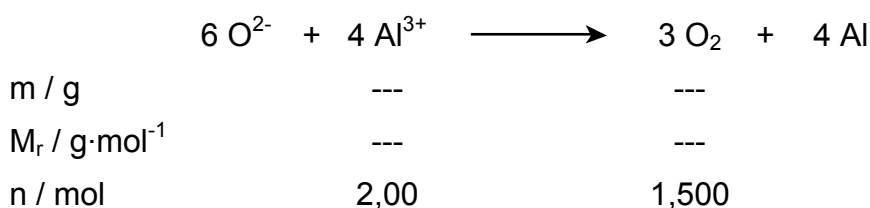
A la cathode, il y a la réduction des ions aluminium :



Bilan de l'électrolyse :



b. Une mole de Al_2O_3 libère 2 moles d'ions Al^{3+} :

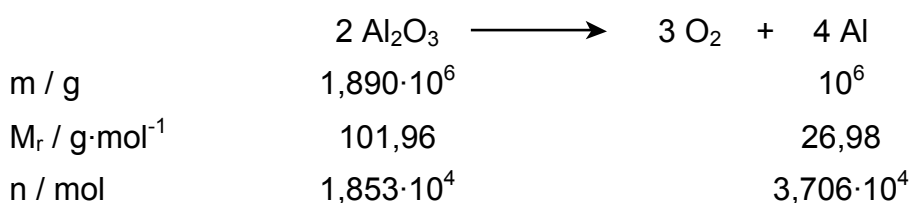


Par stœchiométrie, on trouve $n_{\text{O}_2} = 1,500 \text{ mol}$.

Connaissant le volume molaire V_m , on trouve :

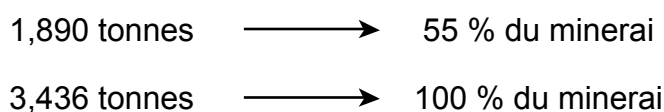
$$V = n \cdot V_m = 1,500 \cdot 101,7 = 152,55 \text{ L}$$

c. Par stœchiométrie, on calcule la masse d'alumine pour produire 1 tonne d'aluminium :



Il faut donc 1,890 tonnes d'alumine pour produire une tonne d'aluminium.

Sachant qu'il y a 55 % d'alumine dans le minerai, on trouve la masse de bauxite :



Conclusion : il faut 3,436 tonnes de bauxite pour produire 1 tonne d'aluminium.

Remarque : Dans ce calcul, on suppose que le rendement de la réaction rédox est de 100 % et qu'il n'y a absolument aucune perte lors de l'extraction de l'alumine de la bauxite.

4

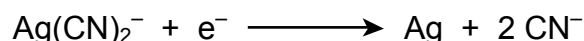
On souhaite argenter un seau à champagne dont la surface extérieure est de 1380 cm^2 en déposant une couche d'argent ($\rho = 10,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de $60 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Le seau est placé à la cathode dans un bain contenant les ions complexes $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

a. *Quelle est la réaction à la cathode et la masse de Ag déposée sur le seau.*

b. *Quelle est la masse d'ions $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ consommée ?*

Réponses :

- a. A la cathode, il y a la réduction de
- Ag^+
- :



Pour calculer la masse d'argent, il faut calculer le volume correspondant sur le seau, en convertissant 60 μm en cm :

$$V = \text{surface} \cdot \text{épaisseur} = 1380 \cdot 0,006 = 8,28 \text{ cm}^3$$

La masse d'argent déposé sera :

$$m = \rho \cdot V = 10,5 \cdot 8,28 = 86,94 \text{ g}$$

- b. La masse d'ions
- $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$
- est calculée par stœchiométrie :

	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \longrightarrow$	$\text{Ag} + 2 \text{CN}^-$
m / g	128,88	86,94
$M_r / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	159,91	107,87
n / mol	0,8060	0,8060

Masse de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ consommée : $m = 128,88 \text{ g}$.

5

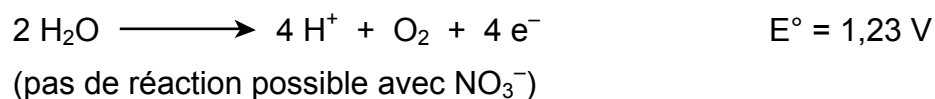
On électrolyse une solution de AgNO_3 entre des électrodes d'argent.

- a. Ecrivez les équations des réactions à l'anode et à la cathode puis l'équation bilan de l'électrolyse.
- b. Quelle est théoriquement la tension minimale nécessaire pour réaliser cette électrolyse ?

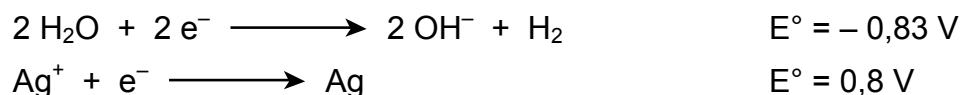
Réponses :

- a. Dans la solution, on a les espèces suivantes :
- Ag^+
- ,
- NO_3^-
- ,
- H_2O
- .

A l'anode, l'oxydation fait intervenir le réducteur dont E° est le plus petit :

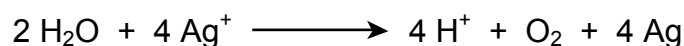


A la cathode, la réduction fait intervenir l'oxydant dont E° est le plus grand :



C'est la réaction avec l'argent qui aura lieu.

Bilan de l'électrolyse :



- b. La tension à vide est :
- $\Delta E = 0,43 \text{ V}$
- .