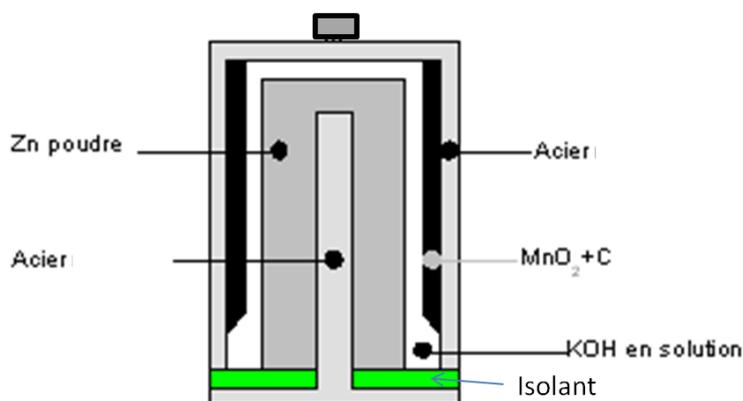


## Contrôle d'oxydoréduction- AI3 -Juin 2017

Enseignant (L.Gry)

### Exercice 1 : pile alcaline (7 points)

Afin de pallier à l'inconvénient de la pile Leclanché dont l'électrode de zinc extérieure finissait par laisser s'échapper l'électrolyte acide (la pile coulait), une pile dite alcaline a été inventée.



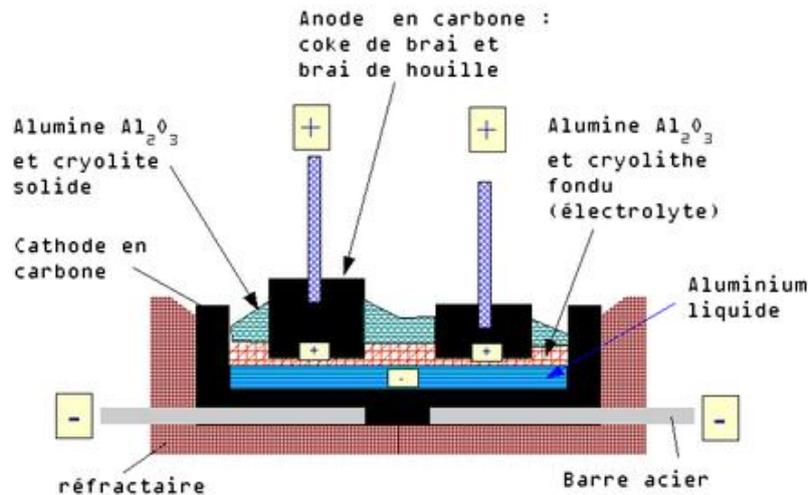
Les couples redox en présence sont quasiment les mêmes que pour la pile saline Leclanché, à savoir les couples ( $MnO_2, MnO(OH)$ ) et ( $ZnO, Zn$ ) et  $MnO_2$  est un oxydant plus fort que  $ZnO$

- 1) Identifier les éléments constituant les deux électrodes
- 2) Identifier les ions constituant l'électrolyte et dire pourquoi cette pile est qualifiée d'alcaline. Dans quelle phase se trouve l'électrolyte ?
- 3) Faire une analyse des nombres d'oxydation des éléments  $Mn$  et  $Zn$  dans les couples redox où ils interviennent et en déduire l'oxydant et le réducteur
- 4) En considérant les espèces en présence dans l'électrolyte et sachant que les réactifs sont  $MnO_2$  et  $Zn$ , écrire les demi-équations d'échange électronique. Conseil : Bien tenir compte de la conservation de la charge électrique dans les deux membres des demi-équations afin de faire apparaître les ions qui conviennent et permettent d'assurer la conservation des éléments.
- 5) En déduire l'équation bilan. Cette réaction consomme-t-elle des ions hydroxyde ?
- 6) Rappeler la définition de l'anode et de la cathode d'une pile et identifier les pour cette pile puis déterminer la borne + et la borne - de cette pile en justifiant.
- 7) A quoi sert la poudre de carbone intégrée à la poudre de dioxyde de manganèse ?
- 8) La pile peut-elle couler ? Justifier

- 9) Quelle charge (en  $C$  puis en  $mAh$ ) serait transférée d'une électrode à l'autre pour 1 g de zinc consommé ?
- 10) On trouve dans les caractéristiques d'une pile alcaline 1,5 V une capacité de l'ordre de 2000  $mAh$ . En déduire la masse de zinc consommée.

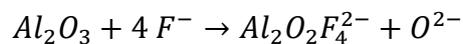
Données : Masse molaire  $M(Zn) = 65,3 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $F \approx 96500 \text{ C}$

### Exercice 2 : Production d'aluminium (4 points)

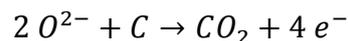
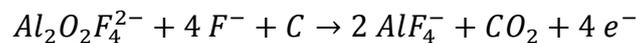


L'aluminium primaire (non recyclé) est obtenu par électrolyse à partir de l'alumine de formule  $Al_2O_3$  elle-même extraite d'un minéral appelé bauxite.

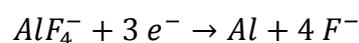
Le procédé consiste à dissoudre l'alumine dans un bain contenant notamment des ions fluorure, formant avec cette dernière l'électrolyte et se trouvant à une température entre  $950^\circ$  et  $1000^\circ \text{ C}$ . Se forment notamment des ions  $Al_2O_2F_4^{2-}$  selon la réaction :



A l'anode en carbone, se déroulent les réactions suivantes :



et à la cathode :

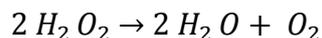


- 1) Sachant que le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification et qu'il se voit de ce fait attribué un nombre d'oxydation égal à  $-I$  dans sa liaison à l'aluminium tandis que l'oxygène se voit attribué un nombre d'oxydation de  $-II$ , identifier les réactions d'oxydation et de réduction et en déduire les deux couples redox concernés
- 2) Etablir l'équation bilan de l'électrolyse de l'alumine. En déduire les substances consommées et les produits de réactions.
- 3) En déduire la quantité d'électricité nécessaire pour obtenir 1 tonne d'aluminium.

Données : Masse molaire  $M(Al) = 27 \text{ g mol}^{-1}$

### Exercice 3 : dismutation de l'eau oxygénée (4 points)

- 1) Rappeler la définition du nombre d'oxydation d'un élément.
- 2) La réaction de dismutation de l'eau oxygénée est elle une réaction d'oxydoréduction ?



Si oui, donner les demi-équations faisant apparaître l'échange d'électrons et faire apparaître les couples Redox en présence.

### Exercice 4 : formule de Nernst (5 points)

On veut réaliser une pile mettant en œuvre les couples  $(Ag^+, Ag)$  et  $(Zn^{2+}, Zn)$ . On dispose pour cela en laboratoire d'une solution de nitrate d'argent et d'une solution de sulfate de zinc de concentration unité.

- 1) Ecrire les demi-réactions et l'équation bilan
- 2) Faire un schéma légendé du dispositif, en faisant apparaître les demi-piles et les éléments caractéristiques (anode, cathode, pont salin, sens du courant, branchement du voltmètre ...)
- 3) Expliquer le rôle du pont salin reliant les électrolytes
- 4) Exprimer les potentiels de Nernst associés aux deux demi-piles.
- 5) En déduire la force électromotrice de cette pile.
- 6) Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à la réaction d'oxydo-réduction puis sa valeur. La réaction est elle totale ? Justifier

Données : potentiels standards à  $25^\circ \text{C}$  :  $E^\circ(Ag^+, Ag) = 0,80 \text{ V}$ ,  $E^\circ(Zn^{2+}, Zn) = -0,76 \text{ V}$

## Correction

### Exercice 1 : pile alcaline

- 1) Le zinc en poudre et le carbone forment les électrodes en contact avec l'électrolyte
- 2) Les ions de l'électrolyte (la solution d'hydroxyde de potassium) sont les ions potassium  $K^+$  et les ions hydroxyde  $HO^-$  en solution aqueuse. La pile est dite alcaline car l'électrolyte est une solution alcaline (basique). Rappelons que sont qualifiés d'alcalins les métaux de la première colonne de la classification tels que le potassium qui donne par réaction avec l'eau des solutions basiques (de  $pH > 7$ ), en l'occurrence pour le potassium une solution d'hydroxyde de potassium.
- 3) Dans  $MnO_2$  on attribue à chaque élément oxygène les deux doublets de liaison ce qui lui confère une charge de  $-2 e$  et un nombre d'oxydation de  $-II$

$$no(Mn) + 2 no(O) = 0$$

$$no(Mn) = -2 \times (-2) = IV$$

Dans  $MnO(OH)$  on attribue un nombre d'oxydation de  $-II$  à l'élément oxygène et de  $I$  à l'élément hydrogène en raison de la liaison  $OH$  polarisée.

$$no(Mn) + 2 no(O) + no(H) = 0$$

$$no(Mn) + 2 \times (-2) + 1 = 0$$

$$no(Mn) = III$$

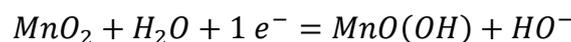
$MnO_2$  est donc l'oxydant et  $MnO(OH)$  le réducteur

Dans  $ZnO$  on attribue  $-II$  à l'élément oxygène et donc  $II$  à l'élément zinc.

Dans  $Zn$  le nombre d'oxydation est 0

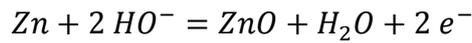
$ZnO$  est donc l'oxydant et  $Zn$  le réducteur

- 4)  $MnO_2$  étant l'oxydant, il capte un ou plusieurs électrons. Cela impose pour l'équilibre de la charge électrique la présence d'un ion négatif dans le second membre de la demi-équation. Un tel ion formé avec les éléments dont on dispose, à savoir hydrogène et oxygène ne peut être que l'ion hydroxyde  $HO^-$ . D'où la demi-équation :



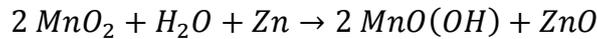
Il s'agit d'une réduction

Un raisonnement analogue montre pour le zinc qu'il doit réagir avec les ions hydroxyde qui sont en contact avec lui pour former un oxyde de zinc, d'où la demi-équation :



Il s'agit d'une oxydation

5) L'équation bilan s'en déduit :



- L'anode est l'électrode où se déroule l'oxydation. C'est donc l'électrode en zinc et la borne moins de la pile (reliée au culot de la pile). La cathode est l'électrode où se déroule la réduction, c'est donc l'électrode formée d'un mélange de poudre de carbone et de manganèse et la borne plus de la pile (reliée au pôle de la partie supérieure de la pile)
- 6) La poudre de carbone sert à l'acheminement des électrons depuis le circuit jusqu'au dioxyde de manganèse.
- 7) L'acier entourant la pile et constituant la borne plus ne subit aucune altération, l'oxydation du zinc se faisant à l'intérieur de la pile à la surface de contact entre poudre de zinc et électrolyte. La pile ne peut donc pas couler.
- 8) La demi équation d'échange électronique relative au zinc montre qu'il y a deux moles d'électrons échangées par mole de zinc consommée, soit :

$$n_{e^-} = 2 n_{\text{Zn}} = 2 \frac{m_{\text{Zn}}}{M(\text{Zn})} = 2 \times \frac{1}{65,4} = 3,06 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

La charge correspondante est :

$$Q = n_{e^-} F = 3,06 \times 10^{-2} \times 96500 \approx 2951 \text{ C} = 8197 \text{ mAh}$$

9) La masse de zinc consommée pour une capacité de 2000 mAh s'obtient de façon proportionnelle :

$$m_{\text{Zn}} = \frac{2000}{8197} \approx 0,24 \text{ g}$$

Exercice 2 : Production d'aluminium (4 points)

1) Dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on attribue à chaque élément oxygène les deux doublets de liaison ce qui lui confère une charge de  $-2 e$  et un nombre d'oxydation de  $-II$

$$2 \text{ no}(\text{Al}) + 3 \text{ no}(\text{O}) = 0$$

$$2 \text{ no}(\text{Al}) = -3 \times (-2)$$

$$\text{no}(\text{Al}) = III$$

Dans  $Al_2O_2F_4^{2-}$  on attribue un nombre d'oxydation de  $-II$  à l'élément oxygène et de  $-I$  à l'élément fluor

$$2 no(Al) + 2 no(O) + 4 no(F) = -2$$

$$2 no(Al) = 6$$

$$no(Al) = III$$

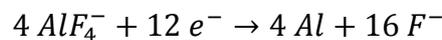
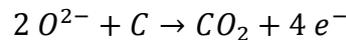
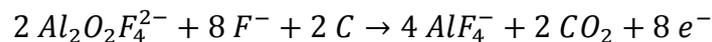
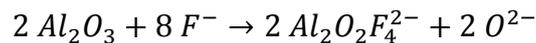
Dans  $O^{2-}$  le nombre d'oxydation de l'élément oxygène est  $-II$ , dans  $F^-$  celui de l'élément fluor est  $-I$

Dans  $C$  le nombre d'oxydation de l'élément carbone est  $0$  et dans  $CO_2$  il est de  $IV$

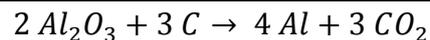
Dans  $Al$  le nombre d'oxydation de l'élément aluminium est  $0$

Il s'agit bien d'une réaction d'oxydoréduction où l'aluminium est réduit et le carbone oxydé. Les couples redox sont  $(Al_2O_3, Al)$  et  $(CO_2, C)$

2) L'équation bilan s'obtient en combinant ainsi les demi-équations :



Cela conduit à :



Cette équation fait apparaître que l'alumine et le carbone sont consommés tandis que se produit un dégagement gazeux de dioxyde de carbone et qu'est produit l'aluminium à l'état liquide. (donc à haute température)

3) La demi équation relative à la production d'aluminium montre que pour chaque mole d'aluminium produite il faut consommer 3 moles d'électrons. Ainsi :

$$n_{e^-} = 3 n_{Al} = 3 \frac{m_{Al}}{M(Al)} = 3 \times \frac{10^6}{27} = 1,1 \times 10^5 \text{ mol}$$

La quantité d'électricité consommée est alors :

$$Q = n_{e^-} F = 1,1 \times 10^5 \times 96500 \approx 1,1 \times 10^{10} \text{ C}$$

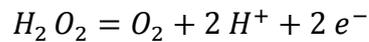
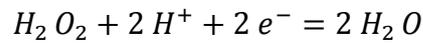
### Exercice 3 : dismutation de l'eau oxygénée

- 1) Le nombre d'oxydation d'un élément est la charge de cet élément en appliquant la règle suivante : Si l'élément est impliqué dans une liaison on attribue les deux électrons du doublet de liaison à l'élément le plus électronégatif.
- 2) L'examen des nombres d'oxydations montre que dans  $H_2O$ , l'élément hydrogène a un nombre d'oxydation égal à  $I$ , l'oxygène à  $-II$ , dans  $O_2$ , l'oxygène a un nombre d'oxydation égal à  $0$  et dans  $H_2O_2$ , chaque élément hydrogène a un nombre d'oxydation égal à  $I$ , chaque oxygène à  $-I$ .

Les nombres d'oxydation des réactifs variant, il s'agit bien d'une réaction d'oxydo-réduction.

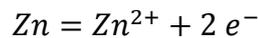
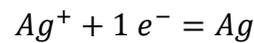
Les couples en présence sont  $(O_2, H_2O)$  et  $(H_2O_2, H_2O)$

Les demi équations sont :

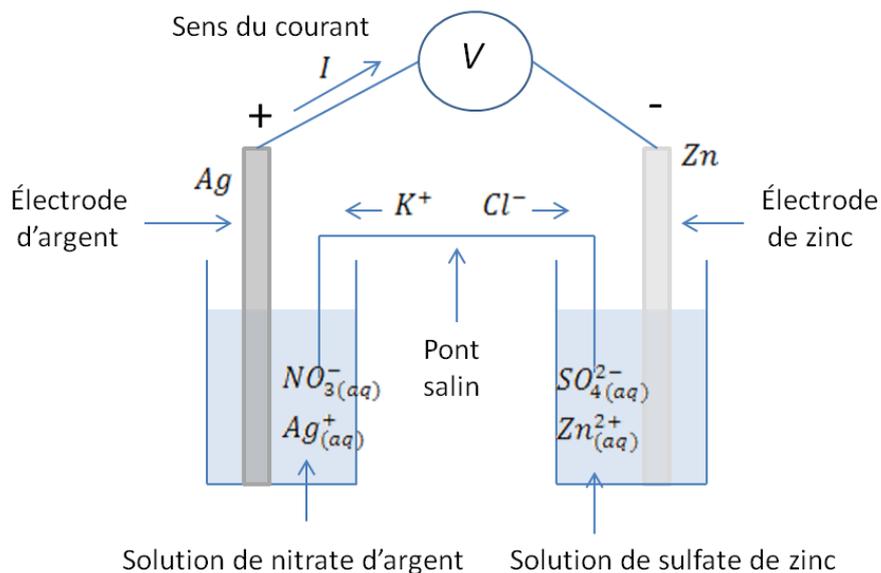


### Exercice 4 : formule de Nernst

1)



2) Schéma



3) Le rôle du pont salin est de mettre les deux électrolytes au même potentiel par migrations des ions situés sur le pont salin.

4)

$$E(Ag^+, Ag) = E^\circ(Ag^+, Ag) + \frac{RT}{F} \ln([Ag^+])$$

$$E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) + \frac{R T}{2 F} \text{Ln}([\text{Zn}^{2+}])$$

5) La fém de la pile est :

$$\begin{aligned} e &= E(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) \\ &= E^\circ(\text{Ag}^+, \text{Ag}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}) + \frac{R T}{F} \text{Ln}([\text{Ag}^+]) - \frac{R T}{2 F} \text{Ln}([\text{Zn}^{2+}]) \end{aligned}$$

Soit finalement

$$e = \Delta E^\circ + \frac{R T}{2 F} \text{Ln}\left(\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}\right)$$

6) A l'équilibre la force électromotrice est nulle et on a :

$$\text{Ln}\left(\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]}\right) = - \frac{2 F \Delta E^\circ}{R T}$$

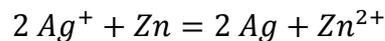
Soit :

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Zn}^{2+}]} = e^{-\frac{2 F \Delta E^\circ}{R T}}$$

et en inversant :

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = e^{\frac{2 F \Delta E^\circ}{R T}}$$

ce qui constitue la constante d'équilibre associée à l'équation bilan :



Sa valeur numérique est à 298 K :

$$K = e^{\frac{2 \times 96500 \times 1,56}{8,31 \times 298}} = 6,34 \times 10^{52} \gg 1$$

La très forte valeur de cette constante montre que la réaction est totale.