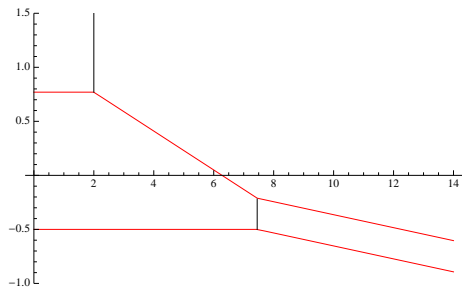


# Oxydoréduction

exercices - CCINP

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ ,  $E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ ,  $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ,  $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$ ,  $\text{pKs}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$

1. Donner les nombres d'oxydation du fer dans les différentes espèces.
2. Placer les espèces sur le diagramme E-pH.
3. Demi-équations et courbes de l'eau ? Les placer sur le diagramme.
4. Quelle espèce recouvre le fer à  $\text{pH}=13$  ?



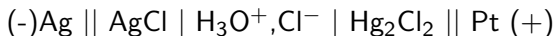


On met dans un bécher une électrode d'argent et une solution de  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $0,01 \text{ mol/L}$  et dans un autre bécher une électrode de cuivre et une solution de  $\text{CuSO}_4$  de concentration  $0,05 \text{ mol/L}$ . On réalise ainsi une pile.

1. Faire un dessin de la pile en indiquant le sens des porteurs de charges.
2. Ecrire la réaction totale de la pile et calculer sa fem.
3. Donner les quantités de matière finale des composants et combien la pile a débité.

Données : potentiel standard pour le cuivre II / cuivre :  $+0,34 \text{ V}$   
et l'argent I / argent :  $+0,7996 \text{ V}$





1. Quelles sont les réactions aux électrodes ?
2. Quelle est la cathode?
3. Calculer la fem e.
4. Calculer  $\Delta_r G^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $\Delta_r H^\circ$  en fonction de  $k = \frac{de}{dT}$ .

[Ag] donné

$$E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,22 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,27 \text{ V}$$





A 25 °C, une pile électrochimique est constituée de deux électrodes reliées par un pont électrolytique. Le premier compartiment contient une électrode de platine en équilibre avec une solution d'acide phosphorique de  $\text{pH} = 1,7$  et un mélange gazeux à 90 % d'hydrogène et 10 % d'azote sous une pression de 1 atm. Le second compartiment est constitué d'une lame de nickel plongeant dans une solution de sulfate de nickel,  $\text{NiSO}_4$ , dont l'activité des ions  $\text{Ni}^{2+}$   $\alpha=0,001$ .

Données : Acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $\text{pK}_{a1}=2,2$ ,  $\text{pK}_{a2}=7,2$ ,  $\text{pK}_{a3}=12,4$ .

$$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,257 \text{ V}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

1. Calculer les potentiels respectifs des deux électrodes.
2. Ecrire l'équation globale de la réaction spontanée en précisant la fonction de chacune des électrodes lorsque la pile débite du courant.
3. Calculer la f.e.m de la pile



On dispose d'une solution qui contient ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) d'un volume  $V = 500 \text{ mL}$  avec  $c(\text{NO}_3^-) = 20 \text{ mmol/L}$  : on s'intéresse à une réaction d'oxydoréduction. À l'intérieur de cette solution se trouve un morceau de cuivre de  $12 \text{ g}$ . On ajoute  $15 \text{ mmol}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ . L'ensemble est contenu dans un volume  $V = 1 \text{ L}$  avec  $P(\text{NO}) = 15 \text{ kPa}$ .

Données :  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$   $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$   $K^\circ = 6.10^{63}$

1. Donner les nombres d'oxydations de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .
2. En déduire l'équation d'oxydoréduction complète et déterminer les états de chaque élément.
3. Calculer l'activité et la quantité initiale de chaque élément à l'instant initial. Quel est le réactif limitant?
4. Montrer que le système n'est pas à l'équilibre. Prédire le sens d'évolution. La réaction est-elle totale?



La préparation du métal manganèse s'effectue par électrolyse d'une solution de sulfate de manganèse (II) acidifiée par du sulfate d'ammonium. Le pH est voisin de 5. Données :  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,17 \text{ V}$ . Le sulfate est électrochimiquement inerte. La cathode est au niveau de l'électrode de manganèse. L'autre électrode est une électrode de platine.

1. Quelles réactions peuvent se dérouler aux électrodes ? Quelles sont les réactions qui ont lieu aux électrodes ?
2. Quel est le potentiel est niveau de chaque borne ?
3. En connaissant la chute ohmique qui est de 1 V, quelle différence de potentiel minimale faudrait-il imposer pour observer la production de manganèse ? Tracer les courbes intensité-potentiel en sachant qu'il y a une surtension anodique de 0,3 V et une surtension cathodique de 0,9 V.
4. L'électrolyse a lieu avec une intensité de 35 kA. L'usine fonctionne 24h/24h. Quelle est la masse maximale qui peut être obtenue par jour ? En réalité, on obtient 530 kg. Interpréter et déterminer le rendement de l'électrolyse.

Sachant que la tension aux bornes de l'électrolyseur vaut 4 V,



Dans une atmosphère de NO, à pression  $p = 15 \text{ kPa}$ , on place 500 mL de solution de  $(\text{Cu}^{2+}, 2\text{NO}_3^-)$  à  $0,2 \text{ mol/L}$ , dans laquelle on verse 14 g de Cu. On travaille à  $\text{pH} = 1$ , imposé.

1. Déterminer les nombres d'oxydation des espèces, et en déduire l'équation de la réaction.
2. Déterminer les activités de chaque espèce. Quel est le sens de la réaction?
3. Déterminer le réactif limitant, et l'état final du système.

Données:

Potentiel standard du couple  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  :  $0,96 \text{ V}$ ;

Potentiel standard du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  :  $0,34 \text{ V}$ ;

Masse molaire du Cuivre :  $64 \text{ g/mol}$ .



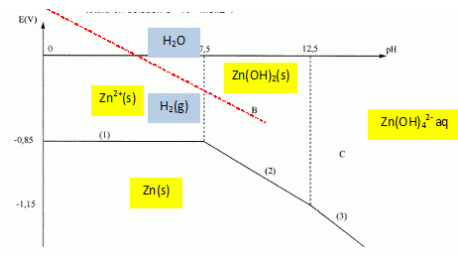


1. Déterminer le pH d'une solution aqueuse d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de concentration  $c$  .
2. voir diagramme E-pH du zinc avec  $\text{Zn}^{2+}, \text{Zn(s)}, \text{Zn(OH)}_2(\text{s}), \text{Zn(OH)}_4^{2-}$  .
  - 2.1 Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
  - 2.2 Déterminer le produit de solubilité  $K_S$  de  $\text{Zn(OH)}_2$

Il restait une question sur le graphique dont je n'en me souviens plus puis une série de questions avec des applications de la loi de Hess puis des données avec notamment les pKa de l'acide carbonique, des entropies et les potentiels standards de l'eau.

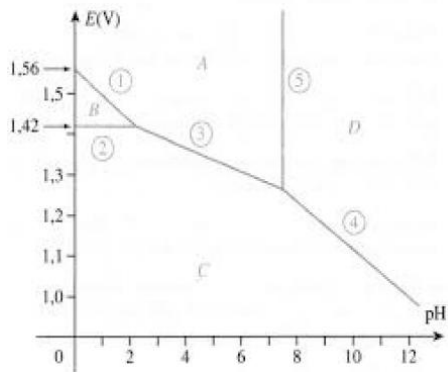
Données:

acide carbonique  $\text{pK}_{a1} = 6,37$ ,  $\text{pK}_{a2} = 10,32$ .





1. Soit les 4 espèces suivantes :  $\text{HClO}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ . Placer ces espèces dans le diagramme.
2. Déterminer grâce au diagramme le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$
3. Déterminer grâce au diagramme le potentiel standard du couple  $\text{HClO}/\text{Cl}_2$
4. Écrire la réaction de  $\text{Cl}_2$  en milieu basique. Comment s'appelle cette réaction ?

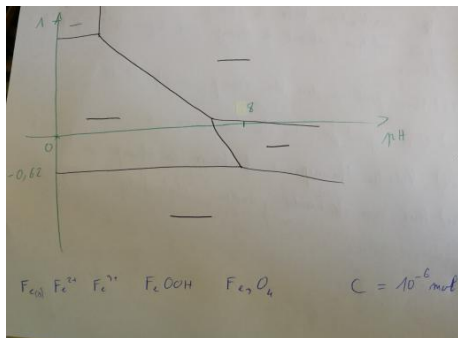




On considère le diagramme E-pH du fer (prenant en compte les espèces  $\text{Fe(s)}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) On choisit un concentration de fer de  $C = 10^{-6} \text{ mol}$

En annexe le diagramme E-pH

1. Remplissez les cases du diagramme avec les différentes espèces.
2. Déterminer  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)})$ .
3. Déterminer les équations des frontières des couples de l'eau et placez les sur le graphique.
4. Ecrire l'équation de corrosion du fer à  $\text{pH} = 8$  et  $E = 0.4\text{V}$







Le nickel, de masse molaire  $M=59 \text{ g/mol}$ , est de numéro atomique 28.

1. Donner sa structure électronique. À quelle famille appartient-il ?
2. Le nickel cristallise selon une maille cubique face centrée, d'arrête  $a$ . Donner le rayon d'un atome, la compacité et la masse volumique du nickel.
3. Étaient données quelques espèces contenant du nickel, le potentiel standard  $E^\circ$  de quelques-unes, ainsi que le diagramme E-pH incomplet du nickel, avec les droites des couples de l'eau et s'en suivaient quelques questions du type "donner pH de précipitation de telle espèce".
4. compléter le diagramme du nickel. Quelle(s) espèce(s) sont instables dans l'eau peu importe le pH ?

