

123 MPSI
 GS... MP.

OXYDO-RÉDUCTION

1. On place une solution $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de FeCl_3 en contact avec un excès de mercure et de calomel (Hg_2Cl_2 solide).
- Quelle réaction a lieu ?
 - Déterminer l'état final du système.
- FeCl_3 est ici entièrement dissocié dans la solution.

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}) = 0,268 \text{ V}$$

2. Montrer (par l'étude de diagrammes potentiel- pH à tracer) qu'une solution de dichromate de potassium oxyde sélectivement les ions iodures I^- dans un mélange en proportions comparables de bromure (Br^-) et d'iodure à condition de se placer à un pH convenable (à préciser). Quelle est la valeur optimale du pH ?

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-) = 0,62 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Br}_{2(aq)} / \text{Br}^-) = 1,08 \text{ V}$$

3. On désire étudier l'iode dans une solution de nitrate d'argent.
- Tracer le diagramme $E - pH$ de l'iode en tenant compte des espèces $\text{I}_{2(aq)}$, IO_3^- et I^- .
 - Calculer les potentiels standard des couples $\text{AgIO}_{3(s)} / \text{I}_{2(aq)}$ et $\text{I}_{2(aq)} / \text{AgI}_{(s)}$.
 - Interpréter le fait qu'en milieu acide, une solution aqueuse d'iode en présence de nitrate d'argent se dismute en iodure sous forme de $\text{AgI}_{(s)}$ et en iodate sous forme de $\text{AgIO}_{3(s)}$. Écrire la réaction qui a lieu. Le résultat est-il modifié en milieu peu acide ?

Les ions nitrates sont ici inertes. On utilisera les valeurs numériques suivantes :

$$E^\circ(\text{IO}_3^- / \text{I}_{2(aq)}) = 1,17 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_{2(aq)} / \text{I}^-) = 0,62 \text{ V} \quad pK_s(\text{AgIO}_3) = 7,52 \quad pK_s(\text{AgI}) = 16,08$$

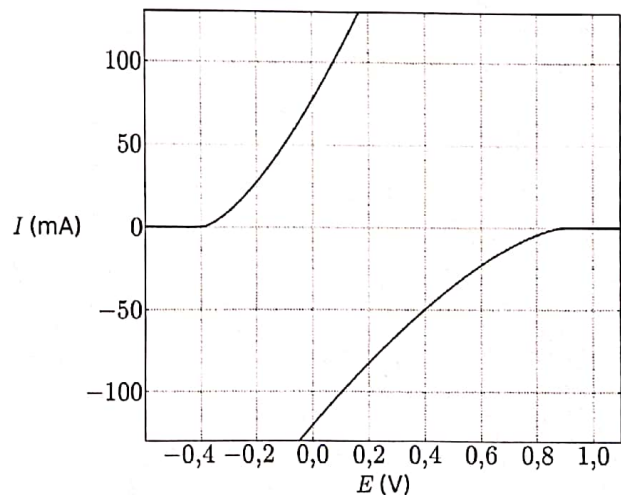
4. On plonge une électrode de cuivre dans une solution aqueuse désaérée contenant $\text{Cu}^{2+} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{Fe}^{3+} 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acidifiée à $pH = 1$.

- Que se passe-t-il à l'interface électrode/solution ?
- L'électrode est laissée à l'abandon le temps nécessaire pour que 10% des ions Fe^{3+} initialement présents soient réduits. Tracer l'allure des courbes courant-potentiel pertinentes.
- Entre quelles bornes est alors compris le potentiel de l'électrode ?
- Quelles seraient les concentrations des espèces ioniques dans la solution et le potentiel de l'électrode à l'équilibre d'oxydo-réduction ?

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$$

5. Les deux électrodes d'une pile sont caractérisées par les courbes intensité-potentiel de la figure ci-contre. La résistance interne de la pile est négligeable.

- Déterminer la tension à vide de la pile.
- Déterminer l'intensité maximale qu'elle peut fournir.
- Quelle intensité fournit-elle, branchée sur une résistance de 10Ω ?



Ve

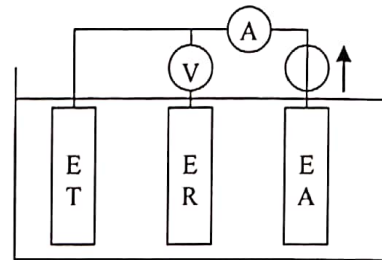
6. On réalise une pile $\text{Pb}|\text{Pb}^{2+}(0,1)||\text{Fe}^{3+}(0,05),\text{Fe}^{2+}(0,01)|\text{Pt}$ (Les nombres entre parenthèses indiquent les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le volume de chaque demi-pile est 300 mL.

On donne $M_{\text{Pb}} = 207 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

- Déterminer la force électromotrice initiale.
- Écrire l'équation bilan de la réaction ayant lieu lorsque la pile est utilisée.
- Quelle est la capacité de cette pile (en Ah) ?
- Quels sont les potentiels des électrodes lorsqu'elle est complètement « usée » ?
- Quelle est la perte de masse de l'électrode de plomb au cours de la décharge ?

Ve 7.

On place dans une solution désaérée une électrode de travail (ET : lame de platine), une électrode de référence (ER : électrode au sulfate mercurieux saturé) et une électrode auxiliaire (EA). Un potentiostat permet de fixer le potentiel de ET, on mesure l'intensité circulant dans l'électrode de travail (ampèremètre) et son potentiel (voltmètre). Dans la suite, l'expression « *potentiel de ET* » signifie « *différence de potentiel par rapport à l'électrode de référence* » (la valeur numérique correspond à l'indication du voltmètre). Tout au long des expériences décrites, la solution est maintenue à un *pH* nul (solution de H_2SO_4) et la pression vaut 1 bar. On néglige toute chute de potentiel ohmique dans la solution.



- Une électrolyse préalable a permis de former des bulles de $\text{H}_2(g)$ à la surface de ET. Le potentiel de ET à courant nul (« *tension d'abandon* ») est mesuré : $-0,66 \text{ V}$. Que peut-on en déduire sur l'électrode de référence ?
- On fixe le potentiel de ET à $-0,70 \text{ V}$. L'intensité est $1,1 \text{ mA}$. Quelle réaction se déroule à la surface de ET ? Quel est le sens réel du courant ?
- En plus de H_2SO_4 , on place dans la solution du sulfate ferreux ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{2+}) et du sulfate ferrique ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe^{3+}). Le potentiel de ET est mesuré à courant nul : $0,02 \text{ V}$. Déterminer le potentiel standard, dans ces conditions, du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- On fixe le potentiel de ET à $-0,50 \text{ V}$. L'intensité est $0,5 \text{ mA}$. Quelle réaction se déroule à la surface de ET ? Quel est le sens réel du courant ?
- On fixe le potentiel de ET à $-0,70 \text{ V}$. L'intensité devient $1,6 \text{ mA}$. Que se passe-t-il à la surface de ET ? Commenter la valeur numérique de l'intensité.
- L'électrode auxiliaire (EA) est une lame de platine. Que peut-il se passer à sa surface tout au long de ces expériences ?

Ve

8. On souhaite déposer du nickel sur un substrat inattaquable par électrolyse d'une solution aqueuse désaérée de NiSO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dont on peut, par ailleurs, choisir le *pH*. Prévoir, en négligeant toute surtension de seuil, la présence d'éventuelles réactions parasites en fonction du potentiel d'électrode et du *pH* et les conditions optimales de dépôt du nickel.

$E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$ $K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-16}$