

#### Révisions R11

# Oxydoréduction Diagrammes E-pH

## Ressources en ligne \_

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

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



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions : thème « équilibres chimiques », bloc « oxydoréduction et diagrammes E-pH ».

• 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.

## Rappels de cours \_\_\_\_\_

#### A - Nombre d'oxydation

L'état d'oxydation d'un élément chimique dans une structure (ion ou molécule) correspond à son état électronique comparé à l'atome seul. Quantitativement, l'état d'oxydation est décrit par le **nombre** ou **degré d'oxydation**, abrégé NO, défini de manière conventionnelle à partir des schémas de Lewis.



Pour déterminer en pratique le NO d'un élément au sein d'un édifice,

- $\triangleright$  on considère par défaut NO(O) = -II et NO(H) = +I;
- ▷ on utilise le fait que la somme des NO est égale à la charge totale pour obtenir une équation sur le NO de l'élément restant, appelé parfois élément principal.

**Exemple**: No de l'aluminium dans l'aluminate  $Al(OH)_4^-$ .

$$NO(Al) + 4 \times (-2) + 4 \times 1 = -1$$
 d'où  $NO(Al) = +III$ 



Deux espèces dans lesquelles un même élément chimique, parfois appelé **élément principal**, se trouve à deux NO différents forment un couple redox.

L'espèce où le NO est le plus élevé est appelée l'oxydant, celle où il est le plus faible est le réducteur.

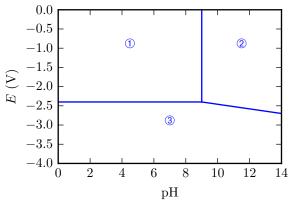
**Exemple :** Dans les espèces Mg,  $Mg^{2+}$  et  $Mg(OH)_2$ , le NO du magnésium est respectivement de 0, +II et +II. On peut donc identifier deux couples redox, et écrire les demi-équations correspondantes :

$$Mg^{2+} + 2e^{-} = Mg$$
 et  $Mg(OH)_2 + 2H^{+} + 2e^{-} = Mg + 2H_2O$ 

On note que le nombre d'électrons impliqués dans une demi-équation redox est égal à l'écart de nombre d'oxydation de l'élément principal, ce qui peut constituer un test de vraisemblance intéressant.

#### B - Diagrammes potentiel-pH

Un diagramme potentiel-pH n'est rien de plus qu'un diagramme de prédominance « généralisé » où est cartographiée l'espèce prédominante dans laquelle intervient un élément chimique d'intérêt en fonction des deux paramètres E et pH. Ces diagrammes sont représentés pour une **concentration de tracé** fixée par convention.



Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de tracé de  $10^{-1} \, \mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ . Les espèces considérées sont  $\mathrm{Mg_{(s)}}$ ,  $\mathrm{Mg_{(aq)}^{2+}}$  et  $\mathrm{Mg(OH)_{2(s)}}$ .

Données :

 $\triangleright E^{\circ}(Mg^{2+}/Mg) = -2.37 \text{ V};$ 

 $\triangleright pK_s(Mg(OH)_2) = 11.$ 

#### **B.1** - Attribution des domaines

#### Idée de physique:

- ▷ les oxydants prédominent aux potentiels élevés, les réducteurs aux potentiels faibles;
- ⊳ les acides prédominent à pH faible, les bases à pH élevé.
  - → il faut classer toutes les espèces impliquées!

#### • Classement redox : calcul des nombres d'oxydation

On a directement NO(Mg) = 0 et  $NO(Mg^{2+}) = +II$ ; et en reposant le calcul on trouve que  $NO(Mg(OH)_2) = +II$ .

#### • Classement acido-basique des espèces du même NO

Le NO 0 ne concerne qu'une seule espèce, il n'y a donc rien de plus à faire, mais il faut déterminer qui de Mg<sup>2+</sup> ou Mg(OH)<sub>2</sub> est « le plus basique », c'est-à-dire laquelle des deux espèces prédomine à pH faible et élevé.

Méthode infaillible mais lente : écriture d'une demi-équation acido-basique formelle entre les deux espèces.

$$Mg^{2+} + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H^+$$

Par analogie avec la « forme canonique »  $AH = A^- + H^+$ , on identifie alors  $Mg^{2+}$  comme étant l'acide et  $Mg(OH)_2$  comme étant la base.

**Méthode rapide :** On reconnaît que  $Mg(OH)_2$  est un hydroxyde, c'est-à-dire un précipité contenant des ions  $HO^-$ , formé à partir de  $Mg^{2+}$ . Il se forme donc lorsque ces ions sont présents en grande quantité, c'est-à-dire en milieu basique. On peut le retrouver en écrivant l'équation de dissolution : il y a formation de précipité si « beaucoup » de  $HO^-$ , donc en milieu basique.

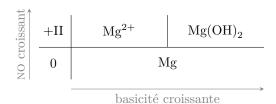
$$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2HO^{-}$$

**Méthode encore plus rapide :** Comme seul H<sup>+</sup> peut faire varier la charge à NO fixé, une espèce est en général d'autant plus acide qu'elle est chargée positivement.

**∛ Attention!** C'est une « astuce », pas une démonstration, qui doit forcément se baser sur l'écriture d'équations chimiques.

#### • Pré-diagramme et conclusion

Toutes les informations précédentes sont à regrouper dans un tableau récapitulatif appelé **pré-diagramme**, mais aussi diagramme de situation ou encore diagramme primitif.



Les domaines du diagramme se déduisent du pré-diagramme par analyse de l'empilement des espèces chimiques :  $\mathbb{O}Mg^{2+}$ ;  $\mathbb{O}Mg(OH)_2$  et  $\mathbb{O}Mg$ .



#### B.2 - Équation des frontières entre domaines

Deux types de frontières sont à distinguer :

- ⊳ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de NO différents : frontières « redox » ou « horizontales » ;
- ▷ frontières qui séparent les domaines de deux espèces de même NO : frontières « acido-basiques » ou « verticales » .
  Les équations des frontières impliquent une convention de frontière : sur la frontière, toutes les concentrations des espèces impliquant l'élément principal sont égales à la concentration de tracé.
- Frontière acido-basique entre Mg<sup>2+</sup> et Mg(OH)<sub>2</sub>

Il s'agit d'une frontière verticale, l'objectif est donc de déterminer le pH frontière à laquelle elle est située.

• Équation de la réaction « de référence » qui relie les deux espèces, c'est-à-dire celle de l'acide sur l'eau (en vue d'utiliser une constante d'acidité  $K_a$ ), ou de dissolution du précipité (en vue d'utiliser un produit de solubilité  $K_s$ ). Ici, il s'agit d'une précipitation, donc

$$Mg(OH)_2 = Mg^{2+} + 2HO^{-}$$

2 Loi d'action des masses. Lorsque le précipité existe,

$$[\mathrm{HO}^{-}]^{2} [\mathrm{Mg}^{2+}] = K_{\mathrm{s}}$$

**3** Convention de frontière et conclusion. Sur la frontière,  $[Mg^{2+}] = c_{tra}$  fixée par convention, donc

$$[HO^{-}]_{fr}^{2} c_{tra} = K_{s}$$
.

On veut le pH, il nous faut faire apparaître  $H_3O^+$  grâce au produit ionique de l'eau  $K_e = [HO^-][H_3O^+]$ . Finalement,

$$\frac{{K_{\rm e}}^2}{{\rm [H_3O^+]_{\rm fr}^{\;2}}}\,c_{\rm tra} = K_{\rm s}$$

Pour ne pas se tromper dans les calculs, il est recommandé de prendre d'abord le log avant de passer aux p... dans un deuxième temps.

$$\begin{split} 2\log K_{\mathrm{e}} - 2\log[\mathrm{H_{3}O^{+}}]_{\mathrm{fr}} + \log c_{\mathrm{tra}} &= \log K_{\mathrm{s}} \\ -2\mathrm{p}K_{\mathrm{e}} + 2\mathrm{p}H_{\mathrm{fr}} + \log c_{\mathrm{tra}} &= -\mathrm{p}K_{\mathrm{s}} \end{split}$$

d'où on conclut

$$pH_{fr} = \frac{1}{2} (2pK_e - pK_s - \log c_{tra}) = 9$$

- Frontière redox entre Mg<sup>2+</sup> et Mg
- Demi-équation redox.

$$Mg^{2+} + 2e^{-} = Mg$$

2 Loi de Nernst.

$$E = E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{1}$$

**©** Convention de frontière et conclusion. Sur la frontière,  $[Mg^{2+}] = c_{tra}$  fixée par convention, donc

$$E_{\rm fr} = E_{\rm Mg^{2+}/Mg}^{\circ} + 0.03 \log c_{\rm tra} = -2.4 \,\rm V$$

Comme H<sup>+</sup> n'intervient pas dans la demi-redox, alors le potentiel frontière ne dépend pas du pH, donc la frontière est horizontale, ce qui est cohérent avec le diagramme.

**ă ă Attention!** Contrairement à ce que l'on peut penser trop vite, le potentiel frontière n'est pas égal au potentiel standard : il implique la concentration de tracé.

- Frontière redox entre Mg et Mg(OH)<sub>2</sub>
- Demi-équation redox.

$$Mg(OH)_{2(s)} + 2H^{+} + 2e^{-} = Mg + 2H_{2}O$$

2 Loi de Nernst.

$$E = E_{\text{Mg(OH)}_2/\text{Mg}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2 \times 1}{1 \times 1^2}$$

**©** Conclusion ... et dans le cas présent, pas besoin d'utiliser de convention.

$$E_{\rm fr} = E_{\rm Mg(OH)_2/Mg}^{\circ} - 0.06 {\rm pH}$$

La frontière a donc une pente de  $-0.06\,\mathrm{V}$  (on dit parfois V par unité de pH).

#### C - Cas particulier de l'eau

Le diagramme potentiel-pH de l'eau est un cas un peu particulier : normalement, un diagramme potentiel-pH est relatif à un *élément* chimique, et pas à une *espèce* chimique. L'eau est à la fois un oxydant et un réducteur : on dit que c'est un **ampholyte redox**.

#### • L'eau comme oxydant

L'eau intervient comme oxydant dans le couple  $H_2O/H_2$ , c'est alors l'hydrogène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

• Demi-équation redox

$$H_2O + 2H^+ + 2e^- = H_2 + H_2O$$
 soit  $2H^+ + 2e^- = H_2$ 

Sur le plan de l'oxydoréduction, le couple  $H_2O/H_2$  est exactement équivalent au couple  $H^+/H_2$ . Son potentiel standard est nul par convention : c'est le couple qui intervient comme référence dans l'électrode standard à hydrogène.

2 Loi de Nernst.

$$E = E_{\rm H^+/H_2}^{\circ} + 0.03 \log \frac{[{\rm H}^+]^2}{p_{\rm H_2}/p^{\circ}}$$
 avec  $E^{\circ} = 0$ 

**©** Convention de frontière. On constate sur l'expression précédente la nécessité d'une convention sur le pression partielle en dihydrogène : on considère qu'à la frontière  $p_{\rm H_2}=1$  bar, ce qui donne  $a_{\rm H_2}=1$ , et ainsi

$$E_{\rm fr} = -0.06 \, \rm pH$$

#### • L'eau comme réducteur

L'eau intervient comme réducteur dans le couple  ${\rm O_2/H_2O}$  ( $E^{\circ}_{{\rm O_2/H_2O}}=1{,}23\,{\rm V}$ ) : cette fois c'est l'oxygène qui change de NO. Déterminons l'équation de la frontière associée.

1 Demi-équation redox.

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

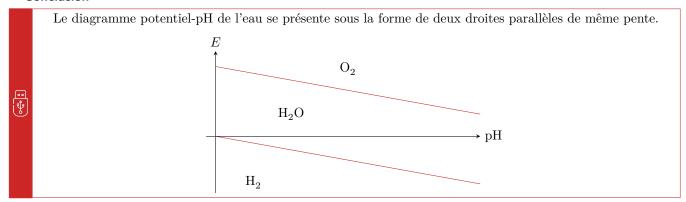
**2** Loi de Nernst. Attention aux activités des espèces gazeuses!

$$E = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + \frac{0.06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2}[\text{H}^+]^4}{p^{\circ}}$$
 avec  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 1.23 \,\text{V}$ 

**3** Convention de frontière et conclusion. La même convention de frontière est utilisée pour l'espèce gazeuse : on considère qu'à la frontière on a  $p_{O_2} = 1$  bar, et ainsi

$$E_{\rm fr} = 1.23 - 0.06 \, \rm pH$$
 (en V)

#### Conclusion

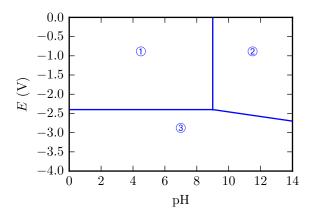


Remarque: En pratique, les couples de l'eau présentent de forts surpotentiels sur la plupart des métaux, et les réactions les impliquant sont souvent sous contrôle cinétique. En pratique, le domaine effectif de stabilité de l'eau (appelé domaine d'inertie électrochimique) est élargi de quelques centaines de millivolts.

## Questions de cours \_

Seuls les étudiants du groupe de TD PT\* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler!

R11.1 - Avec deux couples donnés par l'interrogateur, déterminer qualitativement (règle du gamma) le caractère possible ou non d'une réaction d'oxydoréduction. Rappeler sans démonstration l'expression de sa constante d'équilibre et confirmer le résultat qualitatif.



**R11.2** - Le diagramme potentiel-pH du magnésium est représenté ci-contre pour une concentration de tracé de  $10^{-1} \, \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ . Les espèces considérées sont  $\mathrm{Mg_{(s)}}$ ,  $\mathrm{Mg_{(aq)}^{2+}}$  et  $\mathrm{Mg(OH)_{2(s)}}$ .

Attribuer chacun des domaines en justifiant, et établir l'équation d'une des frontières, au choix de l'interrogateur.

Données :  $\triangleright E^{\circ}(Mg^{2+}/Mg) = -2.37 \text{ V};$  $\triangleright pK_s(Mg(OH)_2) = 11.$ 

R11.3 - Construire le diagramme potentiel-pH de l'eau. Les couples de l'eau doivent absolument 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.

#### Pour s'entraîner

Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;

& Difficulté technique et calculatoire ;

Exercice important.

Ceinture		Proposition de parcours d'entraînement
	Ceinture blanche	Questions de cours + exercices 1 et 2
>>>	Ceinture jaune	Questions de cours + exercices 1, 2 et 5
><	Ceinture rouge	Questions de cours $(\star)$ + exercices 2, 3 et 5
>~<	Ceinture noire	Questions de cours $(\star)$ + exercices 2 à 5



Flasher ce code pour accéder au corrigé

## Exercice 1 : Diagramme E-pH de l'argent





- ▶ Équations de frontières ;
- Prévision de réactions.

On donne figure 1 le diagramme potentiel-pH de l'argent, établi à 25 °C en tenant compte des espèces  $Ag_{(s)}$ ,  $Ag_2O_{(s)}$  et  $Ag_{(aq)}^+$ , pour une concentration en ions argent égale à  $C_{Ag^+}=1\cdot 10^{-1}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ . On superpose au diagramme la droite relative au couple  $H_2O_{(liq)}$  /  $H_{2(g)}$ , tracée pour  $P_{H_2}=1\,\mathrm{bar}$ .

 $Donn\acute{e}: E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = 0.80 \,\mathrm{V}.$ 

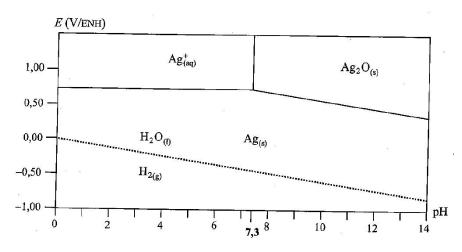


Figure 1 - Diagramme E-pH de l'argent.

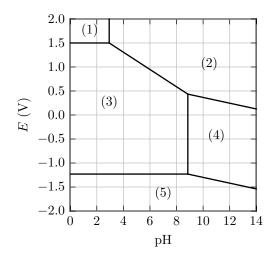
- 1 Établir l'équation de la frontière relative au couple Ag<sup>+</sup>/Ag.
- ${f 2}$  Déterminer la pente de la frontière relative au couple  ${
  m Ag}_2{
  m O}/{
  m Ag}$ .
- ${\bf 3}$  Qu'observe-t-on si on élève le pH d'une solution d'ions argent sans variation de la concentration initiale en ions  ${\bf Ag}^+$  dans la solution ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- 4 L'argent est-il stable dans l'eau pure ? dans l'air ? Écrire le cas échéant l'équation de la réaction correspondante.

## Exercice 2 : Autour du manganèse

oral banque PT |  $\mathfrak{P}$  1 |  $\mathfrak{K}$  2 |  $\mathfrak{B}$ 

> Attribution des domaines;

Équations de frontières.



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

- 1 Donner la configuration électronique de l'atome de manganèse dans son état fondamental. À quel groupe appartient-il?
- $\bf 2$  Comment s'appelle l'ion  $\rm MnO_4^-$ ? Donner le nombre d'oxydation du manganèse dans  $\rm MnO_4^-$ . Pourquoi dit-on que c'est l'une des configurations les plus stables ?
- $\bf 3$  Donner les nombres d'oxydation du manganèse dans les espèces  $\rm Mn_{(s)},\ Mn_{(aq)}^{2+},\ Mn_{(aq)}^{3+},\ Mn(OH)_{2(s)},\ Mn(OH)_{3(s)}.$  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  $Mn(OH)_{2(s)}$ .

## Exercice 3 : Diagramme E-pH du plomb

**Q** 2 | **%** 2



> Attribution des domaines;

- ▷ Équation de frontière ;
- > Prévision de réactions.

Les espèces prises en compte pour la construction du diagramme E-pH du plomb représenté figure 2 sont les suivantes :

$${\rm Pb}_{({\rm s})}, {\rm PbO}_{({\rm s})}, {\rm PbO}_{2({\rm s})}, {\rm Pb}_{3}{\rm O}_{4({\rm s})}, {\rm Pb}_{({\rm aq})}^{2+}, {\rm HPbO}_{2({\rm aq})}^{-}, {\rm PbO}_{3({\rm aq})}^{2-} \, .$$

La concentration de chaque espèce dissoute est égale à  $c = 1,0 \cdot 10^{-4} \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ . On suppose qu'à la frontière entre deux espèces dissoutes, il y a égalité des concentrations molaires entre ces deux espèces. En pointillés, sont représentées les droites frontières relatives aux couples redox de l'eau.

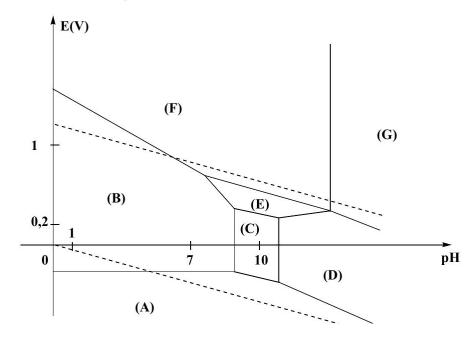


Figure 2 – Diagramme E-pH du plomb.

Données : produits de solubilité

$$\begin{aligned} \operatorname{PbO}_{(\mathrm{s})} + \operatorname{H}_2\operatorname{O} & \Longleftrightarrow \operatorname{Pb}_{(\mathrm{aq})}^{2+} + 2\operatorname{HO}_{(\mathrm{aq})}^{-} & \operatorname{p}K_{\mathrm{s}1} = 14{,}5 \\ \operatorname{PbO}_{(\mathrm{s})} + 2\operatorname{H}_2\operatorname{O} & \Longleftrightarrow \operatorname{HPbO}_{2(\mathrm{aq})}^{-} + \operatorname{H}_3\operatorname{O}_{(\mathrm{aq})}^{+} & \operatorname{p}K_{\mathrm{s}2} = 15{,}0 \end{aligned}$$

- 1 Attribuer chacun des domaines du diagramme E-pH à l'une des espèces chimiques prises en compte pour la construction de ce diagramme. Justifier votre réponse.
- 2 Déterminer la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de  $PbO_{2(s)}$  et  $Pb_{(aq)}^{2+}$ .
- 3 Calculer les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO<sub>(s)</sub>.
- 4 Écrire, à l'aide du diagramme, l'équation de transformation du plomb au contact d'une eau aérée et de pH voisin de 7 contenue dans une canalisation au plomb.

## Exercice 4 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation





▷ Loi de Nernst;▷ Produit de solubilité.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I le précipité  $CuI_{(s)}$ , de produit de solubilité  $K_s = 10^{-11}$ .

Données : potentiels standards des couples  $\mathrm{Cu}^+/\mathrm{Cu}$  :  $E_1^{\circ} = 0.52\,\mathrm{V}$  et  $\mathrm{Cu}^{2+}/\mathrm{Cu}^+$  :  $E_2^{\circ} = 0.16\,\mathrm{V}$ .

- 1 Montrer que l'ion Cu<sup>+</sup> est instable s'il est seul en solution. Nommer le phénomène.
- 2 Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et  $Cu^{2+}/CuI$ .
- 3 En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et Cu<sup>2+</sup>/CuI en notant leurs potentiels standards  $E_3^{\circ}$ et  $E_4^{\circ}$ . Exprimer alors  $E_3^{\circ}$  en fonction de p $K_s$  et  $E_1^{\circ}$ , et de même  $E_4^{\circ}$  en fonction de p $K_s$  et  $E_2^{\circ}$ . Calculer les valeurs numériques.
- 4 Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

## Exercice 5 : Oxydoréduction de l'azote

écrit PT 2020 | ♥ 2 | ¾ 1 | ⊛

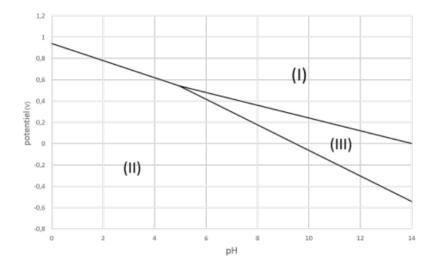


- ▶ Acido-basicité;
- Attribution de domaines;
- ▶ Équations de frontières ;
- ▷ Prévision de réactions.

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote en se limitant aux substances ions nitrates NO3-(aq), acide nitreux HNO2(aq), ions nitrites NO2-(aq) et monoxyde d'azote NO(g). La ligne frontière qui sépare deux domaines de prédominance ou de stabilité correspondra à une concentration de 1 mol.L-1 pour chaque espèce en solution, et pour les gaz, à la pression standard de référence P° = 1 bar.

- Q.11 En vous aidant de la valeur de pKa de l'acide nitrique HNO3, expliquer pourquoi cette espèce n'intervient pas dans le diagramme potentiel-pH. Ecrire l'équation de dissolution de cet acide en solution aqueuse.
- Q.12 Ecrire les équations des demi-réactions redox associées aux couples NO<sub>3 (aq)</sub>/HNO<sub>2(aq)</sub> et HNO<sub>2(aq)</sub>/NO<sub>(g)</sub>
- Q.13 Que peut-on dire de la stabilité de HNO2 ? Ecrire l'équation correspondante et nommer la réaction.
- Q.14 Donner les degrés d'oxydation de l'azote dans les quatre espèces azotées concernées. A l'aide d'un schéma présentant en ordonnée le degré d'oxydation et en abscisse les valeurs de pH, indiquer les domaines de prédominance ou de stabilité des différentes espèces de l'azote.
- Q.15 On fournit ci-dessous un diagramme potentiel-pH muet de l'élément azote. Reporter le diagramme sur votre copie en indiquant la correspondance entre les espèces chimiques NO(g),  $NO_{3^{-}(aq)}$  et  $NO_{2^{-}(aq)}$  et les zones I, II et III.





Q.16 Quel couple redox faut-il prendre en compte pour tracer la ligne frontière séparant les domaines de I et III? Donner l'équation de la ligne frontière en fonction des valeurs de pH et du potentiel standard du couple redox-considéré.

Q.17 Prévoir le comportement d'une lame de cuivre de 12,7 g plongée dans 300 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration  $c = 2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ : écrire une équation pour la réaction qui a lieu. Quelle est la quantité de matière initiale de chaque réactif ? En déduire le réactif limitant.

Q.18 Calculer l'avancement de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces à l'issue de la réaction.

Q.19 Quelle est la formule du gaz formé ? Indiquer la relation entre la quantité de matière de gaz formé et le volume de gaz produit.

Q.20 Calculer la charge transférée lors de la réaction.

#### Données à 25°C :

 $\begin{array}{ll} HNO_{3(aq)}/NO_{3^{\bar{}}(aq)} & pKa = -1,37 \\ HNO_{2(aq)}/NO_{2^{\bar{}}(aq)} & pKa = 3,3 \\ NH_4^{\dagger}{}_{(aq)}/NH_{3(aq)} & pKa = 9,2 \\ \end{array}$ 

 $\frac{RT}{F}ln~(10) = 0,06~V~ \mbox{à } 25^{\circ}\mbox{C}$  Volume molaire d'un gaz  $V_m$  = 22,4 L. mol<sup>-1</sup> Faraday : 1.F = 9,65.  $10^4~\mbox{C.mol}^{-1}$  R= 8,3 J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>

 $\begin{array}{l} E^{\circ} \left(NO_{3^{-}(aq)} / HNO_{2(aq)}\right) = 0.94 \ V \\ E^{\circ} \left(NO_{3^{-}(aq)} / NO_{(g)}\right) = 0.96 \ V \\ E^{\circ} \left(HNO_{2(aq)} / NO_{(g)}\right) = 0.99 \ V \\ E^{\circ} \left(Cu^{2^{+}}_{(aq)} / Cu_{(s)}\right) = 0.34 \ V \\ E^{\circ} \left(Fe^{3^{+}}_{(aq)} / Fe^{2^{+}}_{(aq)}\right) = 0.77 \ V \\ E^{\circ} \left(MnO_{4^{-}(aq)} / Mn^{2^{+}}_{(aq)}\right) = 1.5 \ V \end{array}$ 

Masse molaire du cuivre = 63,5 g. mol<sup>-1</sup> Masse molaire du titane = 48,0 g. mol<sup>-1</sup> Masse molaire de l'azote = 14,0 g. mol<sup>-1</sup> Masse molaire de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 62,0 g. mol<sup>-1</sup>