

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Réactions d'oxydo-réduction à pH fixé

CORRIGÉ

TABLEAU DE RÉPONSES

2023	2022		2021	
Session 1	Session 1	Session 2	Session 1	Session 2
Q34 : B	Q30 : C	Q5 : AD	Q39 : CD	Q33 : CD
Q35 : BD		Q6 : AC	Q40 : CD	Q34 : BE
Q36 : A				

2023 Session 1

Q34

A. FAUX / B. VRAI

La demi-équation du couple $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}$ s'écrit : $\text{HCrO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (x 2)

La demi-équation du couple $\underline{3} (\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2) / \underline{1} (\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)$ s'écrit : $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (x 3)

La réaction (A) s'écrit : $3 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 2 \text{HCrO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{Cr}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O}$

C, D, E. FAUX : Dans les conditions standard à pH fixé à 2, les concentrations des solutés sont égales à 1 mol.L⁻¹ sauf $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le quotient de la réaction (A) dans ces conditions vaut :

$$\Gamma'_{\text{pH}=2} = \frac{[\underline{3}]^3 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\underline{1}]^3 [\text{HCrO}_4^-]^2} = 1$$

Q35

A, C, E. FAUX / B, D. VRAI

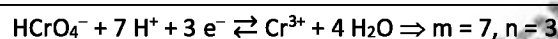
$$K = 10^{6 \times \left(\frac{E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) - E^\circ(3/1)}{0,06} \right)} = 10^{70}$$

$$K = \frac{[\underline{3}]^3 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\underline{1}]^3 [\text{HCrO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^8} = \frac{K'_{\text{pH}}}{[\text{H}^+]^8}$$

$$K'_{\text{pH}} = K \times [\text{H}^+]^8 = K \times 10^{-8\text{pH}}$$

$$\text{A pH} = 2 : K'_{\text{pH}=2} = K \times 10^{-16} = 10^{54} < K$$

Q36



$$\begin{aligned} E'_{\text{pH}}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) &= E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) - \frac{0,06m}{n} \text{pH} \\ &= E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) - 0,14 \text{pH} \end{aligned}$$

$$E'_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,4 - 0,14 \times 2 = 1,12 \text{ V} \rightarrow \text{A. VRAI}$$

2022 Session 1

Q30

La demi-équation du couple NAD^+/NADH s'écrit : $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH}$ (x 3)

La demi-équation du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ s'écrit : $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} + 9 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$

n = 6 électrons sont échangés au cours de la réaction (1).

$$\Delta_r G'^{\circ}_{(1)} = -n \times F \times (E'^{\circ}(\text{couple de Ox}) - E'^{\circ}(\text{couple de Red}))$$

$$\Delta_r G'^{\circ}_{(1)} = -6 \times F \times (E'^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E'^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)) \rightarrow \text{C. VRAI}$$

2021 Session 1

Q39

A, B. **FAUX**

La demi-équation du couple NAD^+/NADH s'écrit : $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH}$

La demi-équation du couple $\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}$ s'écrit : $\text{Oxa}^{3-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Iso}^{3-}$

Soit : **a = 1, b = 2, c = 2, d = 2**

C. **VRAI**

$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NADH} \Rightarrow m = 1, n = 2$

$$\begin{aligned} E'_{\text{pH}}(\text{NAD}^+ / \text{NADH}) &= E^\circ(\text{NAD}^+ / \text{NADH}) - \frac{0,06m}{n} \text{pH} \\ &= E^\circ(\text{NAD}^+ / \text{NADH}) - 0,03 \text{pH} \end{aligned}$$

D. **VRAI / E. FAUX**

$\text{Oxa}^{3-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Iso}^{3-} \Rightarrow m = 2, n = 2$

$$\begin{aligned} E'_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) &= E^\circ(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) - \frac{0,06m}{n} \text{pH} \\ \Rightarrow E'_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) &= E^\circ(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) - 0,06 \text{pH} \quad (a) \end{aligned}$$

A pH = 7 :

$$\begin{aligned} E'(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) &= E^\circ(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) - 0,06 \times 7 \\ \Rightarrow E^\circ(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) &= E'(\text{Oxa}^{3-} / \text{Iso}^{3-}) + 0,06 \times 7 \quad (b) \end{aligned}$$

En combinant les expressions (a) et (b) : $E'_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) = E''(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) - 0,06 (\text{pH} - 7)$

Q40

A, B. **FAUX** / C. **VRAI** : L'expression de la force électromotrice E associée à la réaction (1) à pH = 7 s'écrit :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \Gamma' \text{ avec :}$$

n = 2 électrons échangés au cours de la réaction

$$E'' = E''(\text{couple de Ox}) - E''(\text{couple de Red}) = E''(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E''(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-})$$

$$\text{Et } \Gamma' = \frac{[\text{Oxa}^{3-}] \times [\text{NADH}]}{[\text{Iso}^{3-}] \times [\text{NAD}^+]}$$

$$\text{Soit : } E = E''(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E''(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) + 0,03 \log \frac{[\text{Iso}^{3-}] \times [\text{NAD}^+]}{[\text{Oxa}^{3-}] \times [\text{NADH}]}$$

D. **VRAI** / E. **FAUX** : **E = 0** à l'équilibre chimique.