

Exercice 1 Potentiel d'électrode

On considère une électrode de platine qui plonge dans une solution contenant un sel d'étain

(II) et un sel d'étain (IV) tel que : $[\text{Sn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{Sn}^{4+}] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$

- 1 Quel est le potentiel pris par l'électrode? Faire un diagramme de prédominance.
- 2 Avec un générateur, on impose à cette électrode un potentiel de 0,5 V. Que se passe-t-il ? Déterminer l'état du système à l'équilibre.
- 3 Quelle réaction se produit-il si on ajoute à la solution du 1) un sel de fer(III) tel que $[\text{Fe}^{3+}]_i = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ avant toute réaction? Que devient alors le potentiel calculé à la question 1-? Peut-on retrouver ces résultats avec des diagrammes de prédominance ?

couple	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
$E^\circ / \text{E.S.H. (V)}$	0,14	0,74

Exercice 2 Pile de concentration

On réalise une pile avec deux béchers contenant chacun 100 mL d'une solution de sulfate de cuivre(II) (ions Cu^{2+}). Dans le premier bécher, la concentration $[\text{Cu}^{2+}]_1 = 0,5 \text{ mol/L}$. Dans le second bécher, la concentration $[\text{Cu}^{2+}]_2 = 0,01 \text{ mol/L}$. Les deux électrodes sont en cuivre.

- 1 - Faire un schéma et préciser la polarité et la f.e.m. de la pile
- 2 - Si on court-circuite les électrodes, que va-t-il se passer ? Quelles seront les concentrations à l'équilibre dans les deux béchers ?

Exercice 3 Etude d'une pile

On réalise une pile avec les couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ et $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}$. Les solutions d'ions métalliques sont à 0,10 mol/L. On donne :

- les potentiels standards $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80\text{V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)}) = -0,23\text{V}$
 - les masses molaires atomiques $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$
- 1 - Décrire sur un schéma annoté la réalisation d'une telle pile. Proposer des contre-ions à associer aux ions métalliques.
 - 2 - Déterminer la polarité de la pile et sa f.e.m. Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la réaction bilan du fonctionnement de la pile.
 - 3 - Quelle est la variation de masse du nickel métallique lorsque la pile débite un courant d'intensité constante $I = 10\text{mA}$ pendant 3 heures ? (utiliser le nombre d'Avogadro et la charge électronique, réponse : $3,28 \cdot 10^{-2} \text{ g}$)

Exercice 4 Action de l'acide chlorhydrique sur l'étain

L'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) attaque l'étain métal **Sn** en produisant un dégagement de dihydrogène. Masse molaire atomique: $M(\text{Sn}) = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$.

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ avec **P** la pression, **V** le volume, **n** la quantité, **T** la température, $R = 8,31 \text{ U.S.I}$

- 1 - Écrire l'équation bilan de la réaction (les couples mis en jeu sont $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(s)}$ et $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$).
- 2 - Quelle masse d'étain est oxydée par 100mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹?
- 3 - Quel est le volume de dihydrogène dégagé (dans le modèle gaz parfait sous 1 bar et à 25°C)?
- 4 - Calculer la concentration en ions étain Sn^{2+} dans la solution lorsque la réaction est terminée.

Exercice 5 Dismutation d'un aldéhyde

Certaines espèces, à la fois oxydant et réducteur sont instables. Elles réagissent sur elles-mêmes, une partie est oxydée et l'autre est réduite. Ce processus s'appelle « dismutation ».

- 1 - Le benzaldéhyde $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ peut être réduit en alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ou oxydé en acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Écrire les demi-équations rédox correspondantes en milieu acide, puis la réaction de dismutation
- 2 - Calculer sa constante d'équilibre. Commenter
- 3 - On met dans 1L d'eau à pH=0 fixé, 0,01 mole de benzaldéhyde. Calculer les concentrations à l'équilibre (en supposant qu'il est atteint).

Données : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} : E_1^\circ = -0,1\text{V}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} : E_2^\circ = 0,2\text{V}$

Exercice 6 Dismutation et dosage du peroxyde d'hydrogène

- 1 - Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (présent dans l'eau « oxygénée ») est instable en solution aqueuse.
 - a) Pourquoi? Quelle réaction se produit-elle? Dépend-elle du pH?
 - b) Calculer sa constante.
 - c) Pourquoi peut-on néanmoins garder des flacons d'eau oxygénée quelques mois ?
- 2- On veut vérifier la concentration d'eau oxygénée dans un flacon. En milieu acide, H_2O_2 oxyde l'ion iodure I^- en iode I_2 (solubilisé en pratique sous forme d'ion I_3^- selon : $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{I}_3^-$ dont on ne tient pas compte ici). Dans un bécher on introduit 200 ml d'une solution d'acide sulfurique à 0.5 mol/L, 15 ml d'une solution d'iodure de potassium **KI** à 0,6 mol/L (en excès) et 10 ml d'une eau oxygénée à doser. On observe une coloration brune, caractéristique de I_2 . Après réaction complète, on dose par une solution de thiosulfate de sodium $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à 0,1 mol/L jusqu'à décoloration complète qui est obtenu pour un volume versé de 17,8 ml.
 - a) Écrire les différentes réactions qui se produisent, avant et pendant le dosage. Quelle est l'espèce dosée par le thiosulfate?
 - b) Calculer la concentration de la solution d'eau oxygénée. (réponse : $8,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)
 - d) Vérifier que I^- est bien en excès.

Données (à pH=0) :

couple	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2/I^-
$E^\circ / \text{E.S.H. (V)}$	1,76	0,69	0,08	0,54