Planche 1

Questions de cours

Oxydoréduction : Définir le nombre d'oxydation. Indiquer les valeurs extrêmes théoriques pour un élément donné.

Spectroscopies : Énoncer la loi de Beer-Lambert. Définir les grandeurs qui y figurent et préciser leurs unités.

Exercice 1 : Étude de la pile Zinc/Argent

On considère la pile schématisée par $\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{Ag^+}\,||\,\mathrm{Zn^{2+}}\,|\,\mathrm{Zn}$. Les deux compartiments ont le même volume de 100 mL. La solution d'argent I est initialement à 0,180 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$, la solution de zinc II est initialement à 0,300 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$. La plaque d'argent pèse 33,0 g et la plaque de zinc pèse 47,0 g au début.

Données : $M_{\mathrm{Ag}} = 107{,}87\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$; $M_{\mathrm{Zn}} = 65{,}38\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$; $E^\circ(\mathrm{Ag^+/Ag}) = +0{,}80\ \mathrm{V}$; $E^\circ(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -0{,}76\ \mathrm{V}$; $F = 96\,485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$; $T = 298\ \mathrm{K}$

1. Schématiser la pile. Indiquer l'anode et la cathode.
2. Déterminer le fonctionnement de la pile : f.é.m., équation bilan, constante de réaction, sens de déplacement des charges.
3. Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et calculer les masses des deux plaques de métal.
4. En déduire la capacité de la pile et la durée de fonctionnement maximale si elle débite une intensité continue de 5 A.

Exercice 2 : Dosage potentiométrique (22)

On dose $V_0 = 5$ mL d'une solution de nitrate de fer III par une solution de sel de Mohr (sulfate de fer II ammoniacal), en milieu acide sulfurique. La solution de sel de Mohr est préparée par dissolution de $m = 5{,}1245$ g de sel de Mohr dans 10 mL d'acide sulfurique concentré, puis complétée à 200,0 mL dans une fiole jaugée.

Données : $E^\circ(\mathrm{NO_3^-/NO}) = 0{,}96\ \mathrm{V}$; $E^\circ(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = 0{,}77\ \mathrm{V}$; $M_{\text{sel de Mohr}} = 392{,}14\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$; $F = 96\,485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$; $T = 298\ \mathrm{K}$

1. Écrire la réaction de dosage et calculer la constante d'équilibre. Conclure sur son adéquation au titrage.
2. On réalise un dosage potentiométrique. Préciser le montage (électrodes) et donner l'allure de la courbe $E = f(V)$ attendue.
3. Le volume équivalent mesuré vaut $V_{\mathrm{eq}} = 4{,}95$ mL. Déterminer la concentration en ions $\mathrm{Fe^{3+}}$ dans la solution titrée.

Planche 2

Questions de cours

Oxydoréduction : Énoncer la formule de Nernst. Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction en fonction des potentiels redox standards des couples mis en jeu. À quelle condition la réaction est-elle thermodynamiquement favorisée ?

Spectroscopies : Donner les domaines de nombres d'onde caractéristiques des liaisons C=O, O–H (alcool) et O–H (acide) en spectroscopie IR. Comment distingue-t-on expérimentalement un alcool d'un acide carboxylique sur un spectre IR ?

Exercice 1 : Réaction du diiode avec le thiosulfate

On titre du diiode avec du thiosulfate de sodium. Les couples mis en jeu sont $I_{2/}I^-$ et ${S_4O_6}^{2-}/{S_2O_3}^{2-}$. Les potentiels standards respectifs sont 0,62 V et 0,09 V.

1. Donner la réaction de titrage.
2. Calculer la constante de réaction du titrage.
3. L'empois d'amidon est une espèce incolore lorsqu'il est seul. Ce dernier est bleu foncé en présence de diiode. Comment peut-on déterminer l'équivalence de la réaction du diiode avec le thiosulfate ?
4. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ?

Exercice 2 : Stabilité des degrés d'oxydation du cuivre (15)

On considère les espèces du cuivre en solution aqueuse. On admet que Cu^{2+} est l'espèce ionique prédominante du cuivre en solution aqueuse courante, et que $Cu_2O_{(s)}$ est la forme solide stable de Cu(I).

Données : $E^\circ(Cu^{2+}/Cu^+) = 0{,}16\,V$; $E^\circ(Cu^+/Cu) = 0{,}52\,V$; $E^\circ(H^+/H_2) = 0{,}00\,V$; $E^\circ({NO_3}^-/NO) = 0{,}96\ V$; $F = 96\,485\ C\,mol^{-1}$; $T = 298\ K$

1. L'ion Cu^+ est-il stable en solution aqueuse ? Écrire la réaction de dismutation et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
2. Que se passe-t-il si l'on introduit du cuivre métal dans une solution d'acide chlorhydrique ? Justifier par comparaison des potentiels.
3. Que se passe-t-il si l'on introduit du cuivre métal dans une solution d'acide nitrique ? Écrire la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
4. Que peut-on dire de la stabilité du cuivre dans l'eau pure ? Justifier.

Planche 3

Questions de cours

Oxydoréduction : Représenter la structure générale d'une pile électrochimique. Indiquer la nature des réactions aux électrodes et le mouvement des différentes particules chargées lors de son fonctionnement. Quel est le rôle du pont salin ?

Spectroscopies : Expliquer le principe de la spectroscopie RMN ^{1}H. Qu'est-ce qu'un proton équivalent ? Comment la multiplicité d'un signal est-elle déterminée par le couplage en ^3J ?

Exercice 1 : Étude d'une pile de concentration

On considère une pile formée de deux béchers A et B reliés par un pont salin de chlorure de potassium. La solution dans le bécher A est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à 0,1 mol L^{-1} et de chlorure de fer III à 0,2 mol L^{-1}. La solution dans le bécher B est une solution de 50 mL de sulfate de fer II à 0,2 mol L^{-1} et de chlorure de fer III à 0,1 mol L^{-1}. On place un fil de platine dans chaque bécher.

Données : $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0{,}77$ V ; $T = 298$ K ; $F = 96\,485$ C mol^{-1}

1. Faire un schéma de la pile.
2. Indiquer les demi-équations en jeu ainsi que l'équation globale de la pile.
3. Nommer la cathode et l'anode et indiquer le sens de déplacement des porteurs de charge.
4. Déterminer la f.é.m. de la pile.
5. Indiquer la f.é.m. de la pile à l'équilibre.
6. Déterminer les concentrations à l'état final.
7. Déterminer la capacité de la pile.

Exercice 2 : Stabilité du peroxyde d'hydrogène (25)

Données :

Couple	E° (V)
$I_{2(aq)}/I^-$	0,62
$IO_3{}^-/I_{2(aq)}$	1,19
Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,77
H_2O_2/H_2O	1,77
$O_{2(g)}/H_2O_{2(aq)}$	0,69

$F = 96\,485$ C mol^{-1} ; $T = 298$ K

1. À partir des potentiels standard des couples H_2O_2/H_2O et O_2/H_2O_2, montrer que le peroxyde d'hydrogène est instable vis-à-vis de la dismutation. Écrire la réaction de dismutation et calculer sa constante d'équilibre.
2. Pourquoi peut-on néanmoins conserver de l'eau oxygénée en solution aqueuse ? Que signifie le terme « quantitative » mais « très lente » ?
3. Les ions Fe^{3+} ou Fe^{2+} catalysent cette dismutation. En comparant les potentiels, expliquer qualitativement comment Fe^{3+} peut oxyder H_2O_2 puis être régénéré, jouant ainsi le rôle de catalyseur.
4. Le diiode $I_{2(aq)}$ est-il stable en milieu basique ? Écrire la réaction de dismutation éventuelle et calculer sa constante d'équilibre. (On rappelle que $IO_3{}^-$ est la forme oxydée stable de l'iode en milieu basique.)