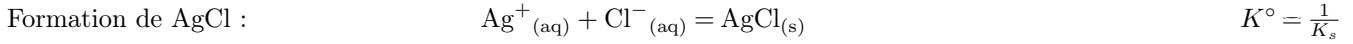


# Précipitation et oxydoréduction

- /7 [1] On ajoute  $n = 10^{-5}$  mol d'ions  $\text{Cl}^-$  dans  $V_0 = 10$  mL de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$ ) à  $c_0 = 10^{-3}$  mol·L $^{-1}$ . On donne  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ . Obtient-on un précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}$ ? Trouver la valeur limite  $\text{pCl}_{\text{lim}}$  du début de précipitation de ce solide; tracer alors son diagramme d'existence en fonction de  $\text{pCl}$ .



Sens direct  $Q_{r,i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \frac{c^{\circ 2}}{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i} < \frac{1}{K_s} \Leftrightarrow \boxed{\frac{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i}{c^{\circ 2}} > K_s}$  or  $\frac{[\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i}{c^{\circ 2}} = 10^{-6} > K_s$

$\Leftrightarrow \frac{[\text{Cl}^-]_i}{c^\circ} > \frac{K_s}{c_0} c^\circ \Leftrightarrow \boxed{\text{pCl} < \text{p}K_s + \log(c_0)} \Rightarrow \text{A.N. : } \underline{\text{pCl}_{\text{lim}} = 6,8}$

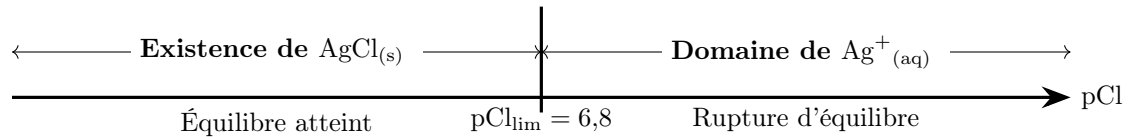


FIGURE 21.1 – Diagramme d'existence de  $\text{AgCl}$

- /6 [2] La solubilité de  $\text{AgCl}_{(\text{s})}$  dans l'eau pure est  $s_{\text{pur}} \approx 1,3 \times 10^{-5}$  mol·L $^{-1}$ . Calculer sa solubilité s'il y a déjà  $c = 0,1$  mol·L $^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  en solution, et comparer à la situation pure. Comment s'appelle cet effet ? On donne  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ .

Équation		$\text{AgCl}_{(\text{s})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$		
Initial	$\xi = 0$	$n$	0	$cV$
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	$n - \xi_{\text{eq}}$	$\xi_{\text{eq}}$	$cV + \xi_{\text{eq}}$

C'est l'effet d'ions communs

[2]  $n_{\text{dis,max}} = \xi_{\text{eq}} = sV \Rightarrow \begin{cases} [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = s \\ [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = \frac{cV + \xi_{\text{eq}}}{V} = c + s \end{cases}$

[3]  $K_s = \frac{s(c+s)}{(c^\circ)^2}$   $s \ll c \Leftrightarrow c^{\circ 2} K_s \approx s \times c \Leftrightarrow \boxed{s \approx \frac{K_s}{c} c^{\circ 2}}$   
 $\Rightarrow \underline{s = 1,8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \ll c \quad \checkmark$

- /3 [3] Pour une demi-équation  $\alpha \text{Red} + \beta \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \gamma \text{Ox} + \delta \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{ne}^-$

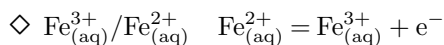
Donner l'expression du potentiel de NERNST en fonction de la température, puis sa forme simplifiée à 25 °C.

$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^\gamma [\text{H}^+]^\delta}{a_{\text{Red}}^\alpha c^{\circ \delta}} \Rightarrow \boxed{E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}^\gamma [\text{H}^+]^\delta}{a_{\text{Red}}^\alpha c^{\circ \delta}}}$$

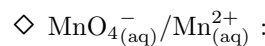
- /4 [4] Donner les demi-équations puis les potentiels des couples suivants :



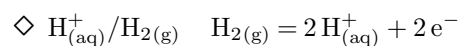
$$E = E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{c^\circ}$$



$$E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$



$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]c^{\circ 8}} \right)$$



$$E = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}^+]^2 p^\circ}{c^{\circ 2} p_{\text{H}_2}} \right)$$