

## **I Exercices uniquement**

### **C4 Réactions acido-basiques**

## **II Cours et exercices**

### **C5 Réactions de précipitation**

I **Équilibre d'un solide en solution** : dissolution et précipitation, équilibre, condition d'existence d'un précipité.

II **Facteurs influençant la solubilité** : température, ions communs, influence du pH.

### **C6 Réactions d'oxydoréduction**

I **Oxydants et réducteurs** : couples rédox, nombre d'oxydation.

II **Distribution des espèces d'un couple** : potentiel de NERNST, diagramme de prédominance.

III **Réactions entre couples** : réactions d'oxydoréduction, sens spontané de réaction, cas particuliers, calcul de constantes d'équilibres.

IV **Piles électrochimiques** : présentation, force électromotrice, charge totale d'une pile.

## **III Cours uniquement**

I **Présentation** : nécessité, analyse des frontières, diagramme de l'eau.

II **Construction et lecture** : remplissage des espèces, position des frontières : applications sur le diagramme du fer.

III **Application** : sens spontané de réaction, stabilité d'une espèce dans l'eau (cas du fer), cas particuliers des dismutations (cas de l'iode).

## IV Questions de cours possibles

### C5 Réactions de précipitation

- ★ 1 Définir le produit de solubilité avec un exemple. Déterminer la condition d'existence d'un précipité lors d'une précipitation avec cet exemple. Application : 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 AgCl ?**
- ★ 2 Définir la solubilité. Calculer la solubilité de NaCl et de  $\text{PbI}_2$ , sachant que  $\text{p}K_s(\text{NaCl}) = 36$  et  $\text{p}K_s(\text{PbI}_2) = 8$ .
- ★ 3 Présenter ce qu'est un diagramme d'existence de manière générale. Tracer le diagramme d'existence de  $\text{AgCl}_{(s)}$  en fonction de  $\text{pCl}$  pour une solution de  $\text{Ag}^+$  à  $c_0 = 0,10$  mol·L $^{-1}$ .
- ★★ 4 Donnez les paramètres influençant la solubilité. Donner un exemple d'application pour chacun d'eux. En particulier, connaissant  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ , déterminer la solubilité de  $\text{AgCl}_{(s)}$  dans une solution aqueuse contenant déjà  $c = 0,1$  mol·L $^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ .

### C6 Réactions d'oxydoréduction

- ★ 5 Équilibrer la réaction entre les ions fer II et les ions permanganate. Sachant que  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77$  V et  $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74$  V, déterminer de deux manières différentes si une réaction spontanée survient. Qu'est-ce qu'une dismutation ? Une médiamutation ?
- ★★ 6 Établir l'expression d'une constante d'équilibre redox en fonction des potentiels standards des couples fournis par l'interrogatoire (exemple du cours : réaction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{MnO}_4^-$  des couples  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ). Conclure sur la nature de la réaction. Peut-on déterminer le sens de réaction à partir de ce calcul ? Pourquoi ?
- ★★ 7 Présenter ce qu'est une pile avec l'exemple de la pile DANIELL : schéma, vocabulaire, explication. Déterminer à l'aide de la formule de NERST, l'anode et la cathode. Justifier ces rôles par un raisonnement sur le mouvement des électrons. Établir l'expression de la capacité d'une pile en fonction du nombre d'électrons échangés, de l'avancement à l'équilibre et du nombre de FARADAY à partir de l'exemple de la pile DANIELL.

### C7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- ★ 8 Présenter les similitudes entre le cours acide/base et le cours rédox. Doivent apparaître (suffisant mais pas que!) la formule d'HENDERSON pour les réactions acide-bases (lien  $\text{pH}$  et  $\text{p}K_A$ ) et la formule de NERST pour les réactions redox. Indiquer par exemple à l'aide de diagrammes comment déterminer le sens qualitatif d'une réaction, et appliquer ces visions aux diagrammes  $E - \text{pH}$  (position des acides et des bases, position des oxydants et réducteurs).
- ★★ 9 Établir et tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau. Une attention particulière sera portée à l'établissement du lien entre  $E$  et  $\text{pH}$  et à l'utilisation des conventions de tracé. On prendra  $p_t = 1$  bar.
- ★★ 10 À partir du schéma du diagramme potentiel-pH du fer, attribuer les différentes espèces possibles (données) aux domaines. Expliquer comment évolue le nombre d'oxydation dans un diagramme  $E - \text{pH}$  et tracer le diagramme de situation.
- ★★ 11 À partir du diagramme  $E - \text{pH}$  du fer dont les espèces sont placées, déterminer la position des frontières verticales et horizontales et les pentes des frontières inclinées. On donne
  - ◇  $E_1^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$  V ;  $E_2^\circ(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}) = 0,77$  V ;
  - ◇  $\text{p}K_{s,2} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$  et  $\text{p}K_{s,3} = \text{p}K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$  ;
  - ◇ Convention de tracé  $c_t = 0,01$  mol·L $^{-1}$ .