PROGRAMME DE COLLES

SUP MPSI 2

Semaine 23 (pour information)

Du 2 au 5 avril 2024.

SOLUTIONS AQUEUSES:

Solution aqueuse 1

REACTIONS ACIDE-BASE

EN TD UNIQUEMENT.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Réactions acido-basiques - constante d'acidité ; - diagramme de prédominance, de distribution ; - exemples usuels d'acides et bases : nom, formule et nature – faible ou forte – des acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique, acétique, de la soude, l'ion hydrogénocarbonate, l'ammoniac.	Identifier le caractère acido-basique d'une réaction en solution aqueuse. Écrire l'équation de la réaction modélisant une transformation en solution aqueuse en tenant compte des caractéristiques du milieu réactionnel (nature des espèces chimiques en présence, pH) et des observations expérimentales. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une
	transformation modélisée par une réaction chimique unique. Utiliser les diagrammes de predominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.

Solution aqueuse 2 REACTIONS DE DISSOLUTION OU DE PRECIPITATION

EN COURS ET TD.

Notions et contenus	Capacités exigibles
 Réactions de dissolution ou de précipitation constante de l'équation de dissolution, produit de solubilité Ks; solubilité et condition de précipitation; domaine d'existence; facteurs influençant la solubilité. 	Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques sont connues. Déterminer la composition chimique du système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique. Prévoir l'état de saturation ou de non saturation d'une solution. Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires. Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable. Mettre en œuvre une réaction acide-base et une réaction de précipitation pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse. Illustrer un procédé de retraitement, de recyclage, de séparation en solution aqueuse.

REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

EN COURS UNIQUEMENT.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.4.2. Réactions d'oxydo-réduction	
Oxydants et réducteurs, réactions d'oxydo-	
réduction Nombre d'oxydation. Exemples d'oxydants et de réducteurs minéraux usuels : nom, nature et formule des ions thiosulfate, permanganate, hypochlorite, du peroxyde d'hydrogène.	Relier la position d'un élément dans le tableau périodique et le caractère oxydant ou réducteur du corps simple correspondant. Prévoir les nombres d'oxydation extrêmes d'un élément à partir de sa position dans le tableau périodique. Identifier l'oxydant et le réducteur d'un couple.
Pile, tension à vide, potentiel d'électrode, formule de Nernst, électrodes de référence.	Décrire le fonctionnement d'une pile à partir d'une mesure de tension à vide ou à partir des potentiels d'électrode.
Diagrammes de prédominance ou d'existence.	Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.
Aspect thermodynamique des réactions d'oxydo-réduction. Dismutation et médiamutation.	Prévoir qualitativement ou quantitativement le caractère thermodynamiquement favorisé ou défavorisé d'une réaction d'oxydo-réduction à partir des potentiels standard des couples.
	Mettre en œuvre une réaction d'oxydo-réduction pour réaliser une analyse quantitative en solution aqueuse.
	Réaliser une pile et étudier son fonctionnement.

Questions de cours à choisir parmi les suivantes :

- ✓ Q1 : Savoir définir le produit de solubilité et connaître la condition de précipitation. Exemples éventuels (§ II. 1 et II.3)
- ✓ Q2 : Savoir définir la solubilité et l'appliquer aux 2 exemples du cours : s(AgCl) et s(Ag₂SO₄).
- ✓ Q3 : Savoir calculer la solubilité lorsqu'il y a plusieurs espèces en solution : Exemple de $Ag_3PO_{4(s)}$ (§ III. 2. c).
- ✓ Q4 : Savoir tracer un diagramme d'existence d'un précité ; Exemple de $AgI_{(s)}$ (§ IV).
- ✓ Q5 : Savoir refaire l'exemple des précipitations compétitives (§ V).
- ✓ Q6: Savoir refaire l'exemple sur le couplage précipitation et acido-basicité (§ VI).
- ✓ Q7: Connaître les formules chimiques de l'ion permanganate (et calculer le no de Mn), de l'ion sulfate, de l'ion thiosulfate (et calculer le no de S), de l'ion dichromate (et calculer le no de Cr), de l'ion hypochlorite (et calculer le no de Cl) et du peroxyde d'hydrogène (et calculer le no de O). Savoir identifier oxydant et réducteur d'un couple donné par le colleur et prévoir les no extrêmes d'un élément à partir de sa position dans la classification périodique (§ II. 1, 2 & 4).
- ✓ Q8 : Savoir équilibrer des demi équation redox et une équation bilan en utilisant les no ; Exemple de l'oxydation des ions ferreux par les ions dichromates en milieu acide (§ II. 5. b).
- ✓ Q9 : Connaître la formule de Nernst ; Savoir l'appliquer à des exemples comme $Cl_{2(g)}/Cl$; MnO_4 / Mn^{2+} ou $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$.
- ✓ Q10 : Cas particulier des couples de l'eau $H_2O/H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}/H_2O$: Savoir équilibrer les demiéquation redox et appliquer la relation de Nernst (§ IV. 2).

- ✓ Q11: Connaitre le vocabulaire associé à une pile : Pôle + ; Pôle ; Cathode ; Anode ; Oxydation ; Réduction ; Sens spontané ; Sens des électrons dans le circuit extérieur ; Sens de l'intensité. Force électromotrice. Exple de la pile Daniell éventuellement : $\operatorname{Zn}_{(s)}|\operatorname{Zn}^{2+}$; $\operatorname{SO4}^{2-}|\operatorname{SO4}^{2-}|\operatorname{Cu}_{(s)}$. On donne $E^{\circ}(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \ V$ et $E^{\circ}(Zn^{2+}/Zn) = -0.76V$ (§ III. 1. d &IV. 3. a).
- ✓ Q12: Connaitre la méthode pour déterminer un nouvel E° d'un couple : Par exemple on connait : E_I^{\bullet} (Cu ²⁺ / Cu ⁺) = 0,16 V et E_2^{\bullet} (Cu ⁺ / Cu_(s)) = 0,52 V. En déduire E_3^{\bullet} (Cu ²⁺ / Cu_(s)) (§ VI. 1. b).
- ✓ Q13 : Savoir calculer une constante d'équilibre redox en fonction des E_1^{\bullet} et E_2^{\bullet} des couples fournis et critère de quantitativité (§ VI. 2. a & b).
- ✓ Q14: Savoir établir les DP ou DE de Fe^{3+}/Fe^{2+} ; $Fe^{2+}/Fe(s)$; $Cl_{2(g)}/Cl^{-}$ (§ VII. 1. a, b & c).
- ✓ Q15 : Savoir exploiter les DE ou DP pour prévoir la stabilité d'une espèce ou sa dismutation (§ VII. 2). Savoir définir dismutation et médiamutation.

Il faut fournir tous les énoncés des exemples de cours et les valeurs des constantes.

Exercice d'application de Q3 : Solubilité de Ag₃PO_{4(s)} :

Le phosphate d'argent $Ag_3PO_{4(s)}$ est peu soluble dans l'eau : $pK_S = 19,9$. Sachant que le pH de la solution saturée est de 9,4, déterminer sa solubilité. On rappelle que H_3PO_4 est un triacide de pK_A successifs : 2,1 ; 6,7 et 12,3.

Exercice d'application de Q5 : Précipitations compétitives :

Soit une solution d'ions Ag^+ à la concentration $C = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute progressivement et en même quantité des ions I^- et Cl^- ;

On donne $pK_s(AgI_{(s)}) = 16.2$ et $pK_s(AgCl_{(s)}) = 9.7$.

- 1 Quel est le premier précipité qui se forme ?
- 2 On a une solution de chlorure d'argent AgCl(s) à laquelle on ajoute des ions iodures. Que se passe-t-il ?

Exercice d'application de Q6 : Evolution de la solubilité en fonction du pH :

 $ZnCO_{3(s)}$ est un sel peu soluble de p $K_s = 10,8$.

 $CO_{2(aq)}$ est un diacide de p $K_1 = 6,3$ et p $K_2 = 10,3$.

On suppose qu'il n'y a pas de dégagement de CO₂ qui reste dissous.

On donne la courbe de $ps = - \log s$ en fonction du pH ci-contre :

- 1 Exprimer la solubilité du carbonate de zinc en fonction de la concentration en ions oxonium, de K_s et des constantes d'acidité.
- 2 Interpréter la courbe pS en fonction de pH et attribuer à chaque segment de droite son équation.

