

I Cours et exercices

C4 Réactions acido-basiques

- I **Acides et bases** : couples, pH, constante d'acidité, cas de l'eau.
- II **Distribution des espèces d'un couple** : lien pH et concentration (relation de HENDERSON), diagramme de prédominance (force des acides et échelle des pK_A), diagramme de distribution.
- III **Réactions entre couples** : définition, sens favorisé, calcul de constantes, détermination d'un pH par réaction prépondérante.

C5 Réactions de précipitation

- I **Équilibre d'un solide en solution** : solubilité, dissolution, précipitation, condition d'existence d'un précipité.
- II **Facteurs influençant la solubilité** : température, ions communs, précipitation compétitive, influence pH et autres réactions.

II Cours uniquement

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 des dismutations et médiations; calcul de constantes d'équilibres.
- IV **Piles électrochimiques** : présentation.

III Questions de cours possibles

C4 Réactions acido-basiques

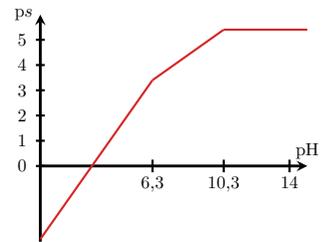
- ★ 1 Connaître nom, formule et équation entre acide et base des couples contenant : acide sulfurique, acide nitrique, acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide éthanoïque, acide carbonique, ion ammonium, ion hydroxyde (Ex.TM4.1). Définir le pH et la constante d'acidité d'un couple acide/base (Df.TM4.2 et 3), l'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique de l'eau. Donner les valeurs de $pK_A(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ et $pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$ (Pt.TM4.1).
- 2 Démontrer la relation de HENDERSON (Dm.TM4.1). Indiquer alors comment tracer un diagramme de prédominance acido-basique (Ipt.TM4.1) et tracer le diagramme de distribution de l'acide carbonique H_2CO_3 (Ex.TM4.2).
- 3 (Ap.TM4.4) On mélange $V_0 = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et le même volume d'une solution de nitrite de sodium ($\text{Na}^+; \text{NO}_2^-$) à la même concentration. On donne

$$pK_{A,1} = pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,74 \quad \text{et} \quad pK_{A,2} = pK_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$$

Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre et le pH

C5 Réactions de précipitation

- 4 Définir la solubilité et le produit de solubilité (Df.TM5.1 et 2). Calculer la solubilité de NaCl et de PbI_2 , sachant que $K_s(\text{NaCl}) = 36$ et $pK_s(\text{PbI}_2) = 8$ (Ap.TM4.1).
- 5 Présenter la condition d'existence d'un précipité (Pt.TM5.1). Construire alors le diagramme d'existence de $\text{AgCl}_{(s)}$ en fonction de $p\text{Cl}$ pour une solution de Ag^+ à $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$ (Ap.TM5.3).
- 6 Présenter l'influence de la température et des ions communs sur la précipitation (Pt.TM5.2 et 3, Ex.TM5.2). (Ap.TM5.4) : Calculer la solubilité de $\text{AgCl}_{(s)}$ s'il y a déjà $c = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl^- en solution et comparer la solubilité obtenue au résultat attendu sans. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,75$.
- 7 (Ap.TM5.5) Soit une solution d'ions Ag^+ de $c_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On ajoute progressivement et en même quantité des ions I^- et Cl^- . On donne $pK_s(\text{AgI}) = 16,2$ et $pK_s(\text{AgCl}) = 9,8$.
- a – Quel précipité se forme en premier ? Justifier **entièrement** les valeurs de $p\text{Cl}_{\text{lim}}$ et $p\text{I}_{\text{lim}}$.
- b – On part d'une solution saturée en $\text{AgCl}_{(s)}$. Que se passe-t-il si on ajoute des ions I^- ?
- 8 (Ap.TM5.5) $\text{ZnCO}_{3(s)}$ est un sel peu soluble, de $pK_s = 10,8$, et $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ est un diacide de $pK_1 = 6,3$ et $pK_2 = 10,3$.
- a – Exprimer la solubilité de ZnCO_3 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_s et des constantes d'acidités.
- b – Interpréter la courbe de solubilité en fonction du pH et attribuer à chaque segment de droite son équation.



C6 Réactions d'oxydoréduction

- 9 (Ex.TM6.2) Donner les couples et les demi-équations rédox des couples ions tétrathionates/ion thiosulfate, ion permanganate/ion manganèse II, ion hypochlorite/ion chlorure, ion dichromate/ion chrome III, peroxyde d'hydrogène/eau, dioxygène/eau, dioxygène/péroxyde d'hydrogène, eau/dihydrogène.
- 10 Définir la constante de FARADAY (Df.TM6.3), puis pour une demi-réaction rédox générale, donner la formule de NERNST, puis la forme commune à 25°C (Pt.TM6.2). Application pour le couple $(\text{MnO}_4^-/_{(aq)}\text{Mn}^{2+})$ et $(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_{2(g)})$ (Ap.TM6.3).
- 11 Équilibrer la réaction entre les ions fer II et les ions permanganate (Ap.TM6.4). Sachant que $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,74 \text{ V}$, déterminer de deux manières différentes si une réaction spontanée survient (Ipt.TM6.4). Qu'est-ce qu'une dismutation ? Une médiamutation ? (Df.TM6.6 et 7).
- ★ 12 (Ap.TM6.6) Calculer la constante de la réaction entre l'eau oxygénée et l'ion permanganate, sachant que $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E_2^\circ = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = E_1^\circ = 0,68 \text{ V}$.
- 13 Présenter ce qu'est une pile avec l'exemple de la pile DANIELL : réaction, schéma (Ex.TM6.6), vocabulaire (Df.TM6.8), explication.