

Du 30 mars au 02 avril

I Exercices uniquement

TM4 Réactions acido-basiques

II Cours et exercices

TM5 Réactions de précipitation

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

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

TM6 Réactions d'oxydoréduction

I **Oxydants et réducteurs** : couples rédox et nombre d'oxydation, distribution des espèces (potentiel de NERNST et diagramme de prédominance).

II **Réactions entre couples** : sens spontané de réaction, dismutations et médiamutations ; calcul de constantes d'équilibres.

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

III Cours uniquement

TM7 Diagrammes $E - \text{pH}$

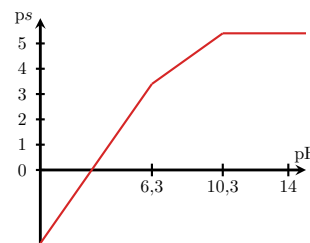
I **Construction et lecture** : présentation et diagramme de l'eau, remplissage des espèces, position des frontières : applications sur le diagramme du fer.

II **Utilisation** : 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

TM5 Réactions de précipitation

- 1 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).
- 2 (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^- ?
- 3 (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.



TM6 Réactions d'oxydoréduction

- 4 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 $(\text{MnO}_4^-/_{(aq)}/\text{Mn}^{2+}_{(aq)})$ et $(\text{H}_2\text{O}_{(l)}/\text{H}_2_{(g)})$ (Ap.TM6.3).
- 5 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).
- ★ 6 (Ap.TM6.6) Établir l'expression 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 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = E_1^\circ = 0,68 \text{ V}$. Calcul.
- 7 Présenter ce qu'est une pile avec l'exemple de la pile DANIELL : réaction, schéma (Ex.TM6.5), vocabulaire (Df.TM6.7), explication. 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 (Ap.TM6.8).

TM7 Diagrammes $E - \text{pH}$

- ★ 8 Présenter les types de frontières et où se situent les oxydants, réducteurs, acides et bases sur un diagramme $E - \text{pH}$ (Ipt.TM7.1). Justifier à l'aide de la relation de HENDERSON et de la relation de NERNST.
- 9 (Ap.TM7.1) Établir et tracer le diagramme potentiel-pH de l'eau. On prendra $p_t = 1 \text{ bar}$.
- 10 (Ap.TM7.2) Placer les espèces suivantes du diagramme du fer : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.
- ★ 11 (Ap.TM7.3) 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
 - ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}^{2+}_{(aq)}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}_{(aq)}/\text{Fe}^{2+}_{(aq)}) = 0,77 \text{ V}$;
 - ◇ $pK_{s,2} = pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15$ et $pK_{s,3} = pK_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$;
 - ◇ Convention de tracé $c_t = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 12 Expliquer comment lire la réaction spontanée dans un diagramme $E - \text{pH}$ (Ipt.TM7.4). Présenter le cas des dismutation et médiamutation dans les diagrammes $E - \text{pH}$ à l'aide du diagramme de l'iode (Ex.TM7.2).