

# TUTORAT BCM 2012-2013 – Chimie Physique

## CORRECTION Séance n°2 – Semaine du 18/03/2013

### Solubilité et équilibres redox

Dr J. Nurit

#### QCM n°1 : A, D, E

A. **Vrai.**

B. Faux.  $C_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  donc  $[\text{Cl}^-] = s' + C_0 = s' + 0,2$  (avec  $s'$  : la solubilité de AgCl dans la solution)

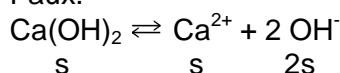
C. Faux.  $K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s' \times (C_0 + s')$ , or on néglige  $s'$  devant  $C_0$ , donc  $s' = K_s / C_0$

D. **Vrai.**  $K_s = s^2 = (1,26 \cdot 10^{-5})^2 = 1,5876 \cdot 10^{-10}$ , d'où  $s' = 1,5876 \cdot 10^{-10} / 0,2 = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ .

E. **Vrai.**  $[\text{Ag}^+] = s' = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ , on multiplie par la masse molaire pour l'avoir en  $\text{g.L}^{-1}$ .

#### QCM n°2 : C, D, E

A. Faux.



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca(OH)}_2] = s$$

$$[\text{OH}^-] = 2s$$

$$[\text{OH}^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}]$$

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = s \times (2s)^2.$$

B. Faux.  $K_s = 4s^3$  donc  $s = \sqrt[3]{K_s/4} = 0,0111 \text{ mol.L}^{-1}$  (avec  $K_s = 5,5 \cdot 10^{-6}$ ).

La concentration massique ( $\text{g.L}^{-1}$ ) est égale à la concentration molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) multipliée par la masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) donc  $[\text{Ca(OH)}_2]_{\text{massique}} = [\text{Ca(OH)}_2]_{\text{molaire}} \times M_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,82 \text{ g.L}^{-1}$ .

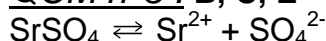
C. **Vrai.**  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca(OH)}_2] = s = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  or  $[\text{OH}^-] = 2 [\text{Ca}^{2+}] = 0,0222 \text{ mol.L}^{-1}$ .

D. **Vrai.**  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$  donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 4,4964 \cdot 10^{-13}$ .

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12,347.$$

E. **Vrai.**

#### QCM n°3 : B, C, E



A. Faux.  $K_s = 10^{-6,55}$

B. **Vrai.**  $K_s = s^2 = 2,818 \cdot 10^{-7}$

C. **Vrai.** donc  $s(\text{eau pure}) = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

D. Faux. Principe de Le Chatelier : on déplace l'équilibre dans le sens 2.

E. **Vrai.**  $K_s = s' (s' + 0,1)$

On néglige  $s'$  devant 0,1 d'où  $K_s = 0,1 \times s'$

$$\text{Donc } s' = K_s/0,1 = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

#### QCM n°4 : A, E

A. **Vrai.**  $\text{MM}_{\text{PbI}_2} = 207,2 + (2 \times 127) = 461,2 \text{ g.mol}^{-1}$ . D'où  $s = (3,4 \times 10^{-6}) / 461,2 = 7,37 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{Et } K_s = 4s^3 = 1,60 \cdot 10^{-24}.$$

B. Faux. La concentration en iode est plus grande que celle de plomb.  $[\text{Pb}^{2+}] = s$  et  $[\text{I}^-] = 2s$ .

C. Faux.  $K_s = [\text{I}^-]_{\text{total}}^2 \times [\text{Pb}^{2+}] = (0,25 + 2s')^2 \times s'$ , on néglige  $2s'$  devant 0,25 donc  $K_s = 0,25^2 \times s'$  d'où  $s' = K_s/0,25^2 = 2,56 \cdot 10^{-23} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- D. Faux. Ca la diminue.  
E. **Vrai.**

**QCM n°5 : C, D, E**

- A. Faux. C'est un peroxyde donc le degré d'oxydation des atomes d'oxygène vaut -I.  
B. Faux. Le degré d'oxydation de l'azote passe de +V à +IV dans le sens indirect.  
C. **Vrai.**  
D. **Vrai.**  
E. **Vrai.**

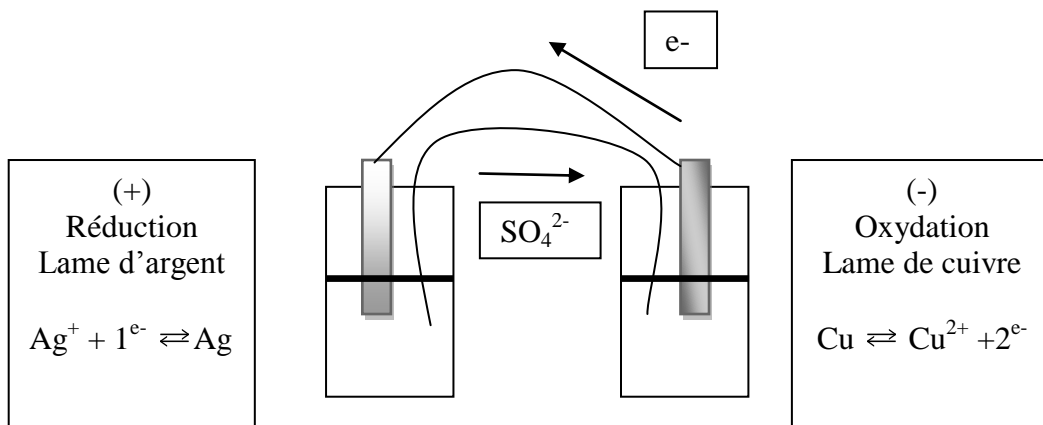
**QCM n°6 : B, D**

- A. Faux. Un couple est d'autant plus oxydant que son potentiel standard  $E^\circ$  est élevé.  
B. **Vrai.**  
C. Faux. L'oxydant du couple qui a le potentiel le plus élevé réagit toujours avec le réducteur du couple qui a le potentiel le plus bas.  
Les deux demi-équations sont :  
 $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$   
 $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1 e^-$  (**x 2**)  
Donc :  $H_2O_2 + 2 H^+ + 2 Fe^{2+} \rightleftharpoons 2 Fe^{3+} + 2 H_2O$  et le nombre d'électron échangé est égal à 2.  
D. **Vrai.**  
E. Faux.

**QCM n°7 : D, E**

- A. Faux. On place le couple en milieu basique donc l'équation d'oxydo-réduction est :  
 $Cl_2 + 4 OH^- \rightleftharpoons 2 ClO^- + 2 e^- + 2 H_2O$ .  
B. Faux.  
 $Cl_2$  : DO (Cl) = 0  
 $ClO^-$  : DO (Cl) = +I  
 $Cl_2 + 4 OH^- \rightleftharpoons 2 ClO^- + 2 e^- + 2 H_2O$ .  
Cette réaction est une oxydation donc on a une perte d'électron (ici de 2 électrons).  
C. Faux.  
 $Cl_2$  : DO (Cl) = 0  
 $Cl^-$  : DO (Cl) = -I  
 $Cl_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 Cl^-$ .  
Cette réaction est une réduction donc on a un gain d'électron (ici de 2 électrons).  
D. **Vrai.** L'oxydant du couple qui a le potentiel le plus élevé réagit toujours avec le réducteur du couple qui a le potentiel le plus bas.  
E. **Vrai.**  $Cl_2$  subit à la fois une oxydation et une réduction.

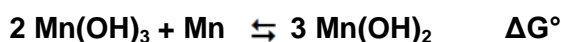
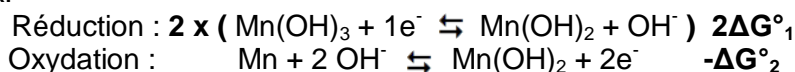
**QCM n°8 : B, C, D**



- A. Faux.  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ .  
 B. **Vrai.** Cf schéma.  
 C. **Vrai.** Cf schéma.  
 D. **Vrai.** Cf schéma.  
 E. Faux. f.e.m =  $E^\circ_+ - E^\circ_- = 0,8 - 0,34 = 0,46 \text{ V}$

### QCM n°9 : F

- A. Faux. Les valeurs des potentiels standards sont différentes selon que l'on soit en milieu acide ou basique.  
 B. Faux. De gauche à droite on est dans le sens de la réduction.  
 C. Faux.  $4*(-2) + x = -2$  d'où  $x = +6$   
 D. Faux.  $\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$   
 et  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  d'où  $-nFE^\circ = -n_1FE^\circ_1 - n_2FE^\circ_2$   
 donc  $E^\circ = (n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2)/n = (1*0,13 + 2*(-1,37))/3 = -0,87 \text{ V}$ , attention au signe !  
 E. Faux.



$$\Delta G^\circ = 2 \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$$

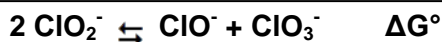
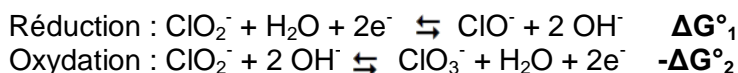
$$\Delta G^\circ = -2 n_1FE^\circ_1 + n_2FE^\circ_2$$

$$\Delta G^\circ = (-2*1*96500*0,13) + (2*96500*(-1,37)) = -289 500 \text{ J} < 0$$

**Donc la réaction est thermodynamiquement possible.**

### QCM n°10 : B, E

- A. Faux.  $2*(-2) + x = -1$  donc le DO du chlore dans  $\text{ClO}_2^-$  vaut +III.  
 B. **Vrai.**  $-nFE^\circ = -n_1FE^\circ_1 - n_2FE^\circ_2$  donc  $E^\circ = (n_1E^\circ_1 + n_2E^\circ_2)/n$  avec ici  $E^\circ$  : potentiel standard du couple  $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$  ;  $E^\circ_1$  : potentiel standard du couple  $\text{ClO}^- / \text{Cl}_2$  et  $E^\circ_2$  : potentiel standard du couple  $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$  d'où  $0,89 = (1*E^\circ_1 + 1*1,36)/2$  et on trouve  $E^\circ_1 = 0,42 \text{ V}$ .  
 C. Faux. Ici les potentiels sont définis en milieu basique. En milieu acide, les valeurs des potentiels ne seront pas les mêmes.  
 D. Faux. C'est une réaction de dismutation.  
 E. **Vrai.**



$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2$$

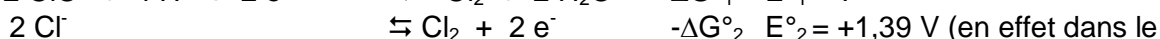
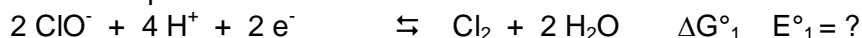
$$\Delta G^\circ = -n_1FE^\circ_1 + n_2FE^\circ_2$$

$$\Delta G^\circ = (-2*96500*0,68) + (2*96500*0,29) = -75 300 \text{ J} < 0$$

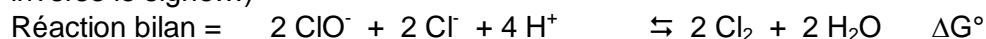
**Donc la réaction est thermodynamiquement possible.**

### QCM n°11 : D, E

- A. Faux. C'est l'espèce stable.  
 B. Faux.  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \Delta(y) / \Delta(x) = 0 - (-1,39) / (0 - (-1)) = 1,39 \text{ V}$ .  
 C. Faux. C'est une réaction d'amphotérisation.  
 D. **Vrai.** Les deux équations sont :



graphe le « -1,39 V » correspond au potentiel du couple  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  c'est-à-dire Red/Ox donc on inverse le signe...)



$$\Delta G^\circ = -38600 = \Delta G^\circ_1 - \Delta G^\circ_2 \quad E^\circ_1 = (\Delta G^\circ - (2 \times 96500 \times 1,39)) / (-2 \times 96500) = 1,59 \text{ V}$$

- E. **Vrai.**