

TUTORAT BCM 2013-2014

Correction Séance 2 – Semaine du 10/03/2014

Solubilités et Equilibres Redox

QCM n°1 : A, B, E

- A. **Vrai.**
 B. **Vrai.**
 C. Faux. Elle est diminuée.
 D. Faux. Celui qui précipitera en premier est celui qui a la plus faible solubilité.
 E. **Vrai.**

QCM n°2 : F

Remarque : le produit de solubilité est sans unité mais calculé à partir des solubilités en mol.L⁻¹.

- A. Faux. $\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Na}^+_{(aq)}} + \underset{s}{\text{Cl}^-_{(aq)}} \quad K_s = s^2$
- B. Faux. $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3_{(s)} \rightleftharpoons \underset{2s}{2 \text{Al}^{3+}_{(aq)}} + \underset{3s}{3 \text{C}_2\text{O}_4^{2-}_{(aq)}} \quad K_s = [\text{Al}^{3+}]^2 \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 = 108s^5$
- C. Faux. $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Cu}^{2+}_{(aq)}} + \underset{2s}{2 \text{OH}^-_{(aq)}} \quad K_s = [\text{Cu}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 4s^3$
 $= \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$
- D. Faux. $\text{NiCO}_3_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ni}^{2+}_{(aq)}} + \underset{s}{\text{CO}_3^{2-}_{(aq)}} \quad K_s = s^2 \text{ d'où } s = \sqrt{K_s}$
- E. Faux. $\text{PbBr}_2_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Pb}^{2+}_{(aq)}} + \underset{2s}{2 \text{Br}^-_{(aq)}} \quad K_s = 4s^3$
- F. **Vrai.**

QCM n°3 : C, E

- A. Faux. $K_s = s^2$
- B. Faux. $s = \sqrt{K_s} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- C. **Vrai.** $1,41 \cdot 10^{-5} \times 143,32 = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} = 2,02 \text{ mg.L}^{-1}$.
- D. Faux. Cl⁻ est un ion commun.
 $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \underset{s'}{\text{Ag}^+_{(aq)}} + \underset{s'+C}{\text{Cl}^-_{(aq)}}$
 $K_s = s' \times (s' + C)$ On néglige s' devant C.
 D'où $K_s = s' \times C$ et $s' = 4,975 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$.
- E. **Vrai.** Dû à l'effet d'ion commun.

QCM n°4 : B, D

- A. Faux. $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Ba}^{2+}(aq)} + \underset{s}{\text{SO}_4^{2-}(aq)}$ $K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}]$
- B. **Vrai.** $K_s = s \times s = s^2$.
- C. Faux. $K_s = 1.10^{-10}$. Attention, K_s est sans unité ! On peut avoir un « reliquat » d'unité...
- D. **Vrai.**
- E. Faux. K_s ne varie qu'avec la température.

QCM n°5 : B, C, D

- A. Faux. $\text{Fe}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \underset{s}{\text{Fe}^{3+}(aq)} + \underset{3s}{3 \text{OH}^-(aq)}$
- $K_s = [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 27s^4$
 $\Rightarrow s = 6,2.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 3s = 1,86.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
 $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-] = 4,27$
- Autre méthode : $[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Fe}^{3+}]}}$
- $[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ d'où $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,37.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = \log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,27$
- B. **Vrai.** Même raisonnement; on trouve $[\text{OH}^-] = 2,71.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ puis $\text{pH} = 10,43$
- C. **Vrai.** C'est l'ion qui a la plus faible solubilité qui précipite en premier. Voir calculs ci-dessous.
- D. **Vrai.** $K_s = 27s^4$ d'où $s = 6,20.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
- E. Faux. $K_s = 4s^3$ d'où $s = 1,357.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

QCM n°6 : D, E

- A. Faux. Oxydation
- B. Faux. HClO_3 (DO = +V) et HClO_4 (DO = +VII)
- C. Faux. Pas dans les peroxydes et dans OF_2 .
- D. **Vrai.** $E^\circ (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) > E^\circ (\text{SO}_3^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
- $(\text{MnO}_4^- + 5 \text{e}^- + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 8 \text{OH}^-) \quad \times 4$
 $(\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6 \text{HO}^-) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3^{2-} + 4 \text{e}^- + 3 \text{H}_2\text{O} \quad \times 5$
-
- $4 \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 5 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons 4 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{HO}^-$
- E. **Vrai.**

QCM n°7 : B, E

- A. Faux. Il passe de 0 à +V.
- B. **Vrai.** Il se transforme par réduction en Cl^- et par oxydation en ClO_3^- .
- C. Faux. $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Il n'y a pas d'échange d'électron : le DO de O est tjs = à - II
- D. Faux. $5 \times (\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-)$
 $\text{Cl}_2 + 12 \text{HO}^- \rightleftharpoons 2 \text{ClO}_3^- + 10 \text{e}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
-
- $6 \text{Cl}_2 + 12 \text{OH}^- \rightleftharpoons 10 \text{Cl}^- + 2 \text{ClO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O}$
- E. **Vrai.** On remarque qu'on peut tout diviser par 2
 $\rightarrow 3 \text{Cl}_2 + 6 \text{OH}^- \rightleftharpoons 5 \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$

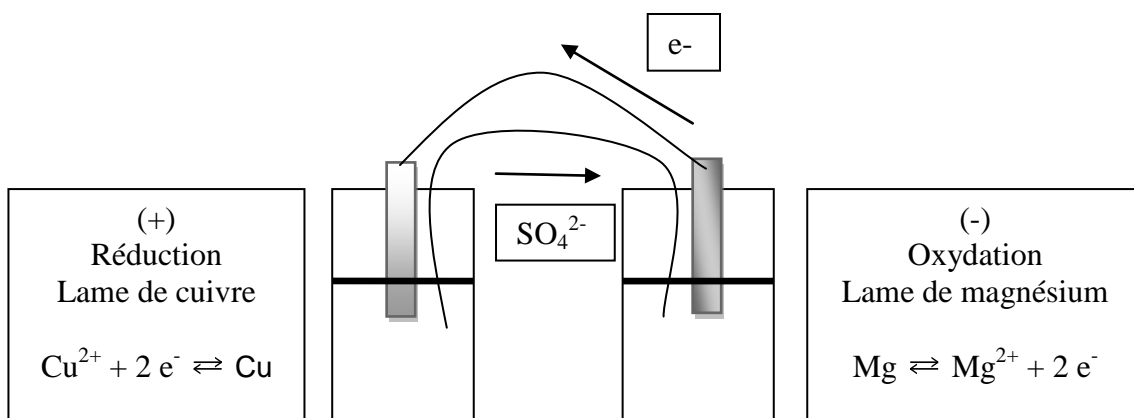
QCM n°8 : A, E

- A. **Vrai**
- B. Faux, A pH 14, le potentiel normal du couple O_2/H_2O est égal à 0,4V.
- C. Faux L'eau est oxydée.
- D. Faux L'eau est réduite.
- E. **Vrai**

QCM n°9 : A, D

- A. **Vrai**
- B. Faux Le potentiel du couple NO/N_2 est +1,735 V.
- C. Faux Le potentiel du couple HNO_2/N_2O est 1,4 V.
- D. **Vrai**
- E. Faux la variation d'enthalpie libre associée à la réaction 2 est négative car $\Delta G^{\circ}_2 = -nFE^{\circ}_2$ comme $E^{\circ}_2 (= 1,73) > 0$ alors $\Delta G^{\circ}_2 < 0$.

QCM n°10 : A, C, D, E



- A. **Vrai.**
 - B. Faux.
 - C. **Vrai.**
 - D. **Vrai.**
 - E. **Vrai.**
- $E_+ = E^{\circ} (Cu^{2+} / Cu) + 0,06/2 \log [Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log (0,1) = + 0,31 \text{ V.}$ **Signe !!!**
 $f.e.m = E_+ - E_-$ avec $E_- = - 2,37 + 0,03 \log (0,1) = - 2,4 \text{ V}$
 d'où $f.e.m = 0,31 + 2,4 = 2,71 \text{ V.}$
 $K = 10^{n\Delta E^{\circ}/0,06}$ avec $\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_+ - E^{\circ}_- = 0,34 + 2,37 = 2,71 \text{ V,}$ d'où $K = 2,15 \cdot 10^{90}$.
 Au début de la réaction : $n_{Cu} = 6,350 / 63,5 = 0,100 \text{ mol.}$
 A la fin de la réaction : $n_{Mg \text{ dissous}} = (3,000 - 2,514) / 24,3 = 0,0200 \text{ mol.}$
 Ce nombre de mol de Mg dissous correspond au nombre de mol que gagne le cuivre.
 $\Rightarrow n_{Cu \text{ final}} = 0,100 + 0,0200 = 0,120 \text{ mol.}$
 $\Rightarrow m_{Cu \text{ final}} = 0,120 \times 63,5 = 7,620 \text{ g.}$

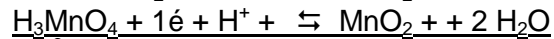
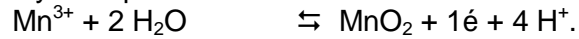
QCM n°11 : C

- A. Faux. Il y a mise en jeu de 4 électrons.
 $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 2 H_2O$
 $(H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-) \times 2$
 $2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O$
- B. Faux. C'est H_2 qui cède ses électrons.
- C. **Vrai.** $\Delta E = \Delta E^{\circ} - (0,06/4) \times \log [1/ (P_{H_2}^2 \times P_{O_2})]$.
- D. Faux. Cela n'a aucun effet sur le potentiel car l'activité est égale à 1
- E. Faux. cf. item C. On trouve $P_{O_2} = 100 \text{ atm.}$

QCM n°12 : A, D

A. **Vrai.**

Il y a amphotérisation selon la réaction :



B. Faux.

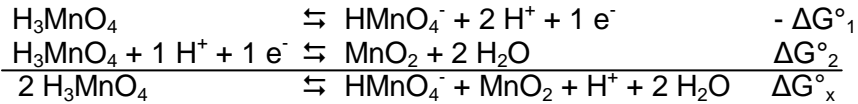
D'après le diagramme, on peut voir que H_3MnO_4 se situe au-dessus de la droite qui relie MnO_2 et HMnO_4^- . H_3MnO_4 est donc instable thermodynamiquement.

C. Faux.

H_3MnO_4 se DISMUTE en milieu acide et donne MnO_2 et HMnO_4^- , plus stables thermodynamiquement.

D. **Vrai.**

E. Faux.



$$\Delta G^\circ_x = - \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = - (-1 \times E^\circ_1 \times F) + (-1 \times E^\circ_2 \times F)$$

$$\text{Avec } E^\circ_1 = \Delta y / \Delta x = (4,27 - 2,99) / 1 = 1,28 \text{ V}$$

$$E^\circ_2 = (2,99 - 0,09) / 1 = 2,90 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ_x = 1,28 \times 96500 - 2,90 \times 96500 = - 156 330 \text{ J soit } - 9,77 \cdot 10^{23} \text{ eV.}$$