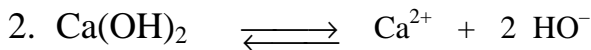
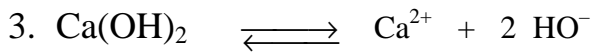


EXERCICE 1 :

$$1. \text{pKs} = -\log \text{Ks} = -\log (8.10^{-6}) \Rightarrow \text{pKs} = 5,1$$



La mise en solution de Ca(OH)_2 libère des ions HO^- : la solution est donc basique.



$$\begin{array}{l} t = 0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0 \\ t = \text{éq} \qquad \qquad \qquad s \qquad \qquad 2s \end{array}$$

$$\text{Ks} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 \Rightarrow \text{Ks} = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{\text{Ks}}{4}\right)^{1/3}$$

$$s = \left(\frac{8.10^{-6}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 1,26.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$4. \text{Ks} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 = s \cdot \left(\frac{\text{Ke}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)^2$$

$$\log \text{Ks} = \log s + 2 \log \text{Ke} - 2 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

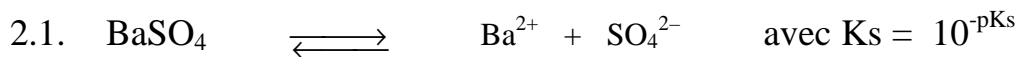
$$\Rightarrow -\text{pKs} = \log s - 2 \text{pKe} + 2 \text{pH} \qquad \text{pH} = \frac{2 \text{pKe} - \log s - \text{pKs}}{2}$$

$$5. \text{pH} = \frac{2 \cdot 14 - \log (1,26.10^{-2}) - 5,1}{2} \Rightarrow \text{pH} = 12,4$$

EXERCICE 2 :

$$1. c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,80}{233 \cdot 0,5} \Rightarrow c = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.



$$\begin{array}{l} t = 0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0 \\ t = \text{éq} \qquad \qquad \qquad s \qquad \qquad s \end{array}$$

$$2.2. \text{Ks} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{\text{Ks}} = \sqrt{10^{-10}} \\ \Rightarrow s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

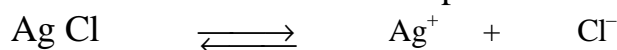
2.3. Conclusion : on constate que $s < c \Rightarrow$ il reste du sulfate de baryum solide non dissout

$$2.4. s = \frac{n'}{V} = \frac{m'}{M \cdot V} \Rightarrow m' = s \cdot M \cdot V = 10^{-5} \cdot 233 \cdot 0,5$$

$$\Rightarrow m' = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ g} \qquad m' = 1,16 \text{ mg}$$

EXERCICE 3 :

1. On fait la dissolution dans de l'eau pure.



$$\begin{array}{l} t = 0 \qquad \qquad \qquad 0 \qquad \qquad 0 \\ t = \text{éq} \qquad \qquad \qquad s_1 \qquad \qquad s_1 \end{array}$$

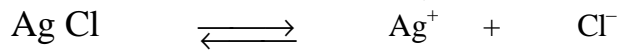
$$\text{Ks} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s_1^2 \Rightarrow s_1 = \sqrt{\text{Ks}} = \sqrt{10^{-9,8}}$$

$$\Rightarrow s_1 = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M \Rightarrow s_1 = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot 143,5$$

$$\Rightarrow s_1 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} = 1,8 \text{ mg.L}^{-1}$$

2. On fait la dissolution dans une solution de chlorure de potassium (KCl) de concentration $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$: il y a un effet d'ions communs Cl^- .



$$t = 0 \quad \quad \quad 0 \quad \quad 0,1$$

$$t = \text{éq} \quad \quad \quad s_2 \quad \quad 0,1 + s_2$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s_2 \cdot (0,1 + s_2) = 0,1 \cdot s_2 + s_2^2 \quad \text{avec } s_2^2 \text{ négligeable}$$

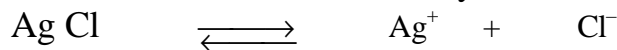
$$\Rightarrow K_s = 0,1 \cdot s_2 \Rightarrow s_2 = \frac{K_s}{0,1} = \frac{10^{-9,8}}{0,1}$$

$$\Rightarrow s_2 = 1,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M \Rightarrow s_2 = 1,58 \cdot 10^{-9} \cdot 143,5$$

$$\Rightarrow s_2 = 2,27 \cdot 10^{-7} \text{ g.L}^{-1} = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ mg.L}^{-1}$$

3. On fait la dissolution dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $c' = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$: il y a un effet d'ions communs Ag^+ .



$$t = 0 \quad \quad \quad 10^{-5} \quad \quad 0$$

$$t = \text{éq} \quad \quad \quad 10^{-5} + s_3 \quad \quad s_3$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s_3 \cdot (10^{-5} + s_3) = 10^{-5} \cdot s_3 + s_3^2$$

$$\text{Ce qui donne une équation du second degré : } 10^{-5} \cdot s_3 + s_3^2 - K_s = 0$$

$$10^{-5} \cdot s_3 + s_3^2 - 1,58 \cdot 10^{-10} = 0$$

La résolution mathématique donne une seule solution positive :

$$\Rightarrow s_3 = 8,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

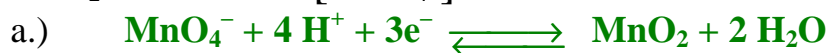
$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow m = n \cdot M \Rightarrow s_3 = 8,55 \cdot 10^{-6} \cdot 143,5$$

$$\Rightarrow s_3 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} = 1,23 \text{ mg.L}^{-1}$$

EXERCICE 4 :

1. Couple $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ $E^\circ = 1,69 \text{ V}$

$$\text{MnO}_2 \text{ solide} \quad [\text{MnO}_4^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{pH} = 5$$



b.) $E = 1,69 + \frac{0,06}{3} \log [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4$

$$E = 1,69 + 0,02 \log [\text{MnO}_4^-] + 0,02 \cdot 4 \log [\text{H}^+]$$

$$E = 1,69 + 0,02 \log [\text{MnO}_4^-] - 0,08 \cdot \text{pH}$$

c.) $E = 1,69 + 0,02 \log (5 \cdot 10^{-3}) - 0,08 \cdot 5 \Rightarrow E = 1,24 \text{ V}$

2. Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ $E^\circ = 1,23 \text{ V}$

$$\text{Dioxygène à la pression } P_{\text{O}_2} = 2 \text{ bar (ou atm)} \quad \text{pH} = 3$$



b.) $E = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log P_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+_{\text{aq}}]^4$

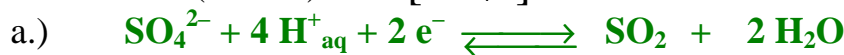
$E = 1,23 + 0,015 \cdot 4 \log [\text{H}^+_{\text{aq}}] + 0,015 \log P_{\text{O}_2}$

$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log P_{\text{O}_2}$

c.) $E = 1,23 - 0,06 \cdot 3 + 0,015 \log 2 \Rightarrow E = 1,05 \text{ V}$

3. Couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ $E^\circ = 0,17 \text{ V}$

$P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ bar (ou atm)}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 7$



b.) $E = 0,17 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+_{\text{aq}}]^4}{P_{\text{SO}_2}}$

$E = 0,17 + 0,03 \log [\text{SO}_4^{2-}] + 0,03 \cdot 4 \log [\text{H}^+_{\text{aq}}] - 0,03 \log P_{\text{SO}_2}$

$E = 0,17 + 0,03 \log [\text{SO}_4^{2-}] - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log P_{\text{SO}_2}$

c.) $E = 0,17 - 0,03 \log (2 \cdot 10^{-3}) - 0,12 \cdot 7 \Rightarrow E = -0,75 \text{ V}$

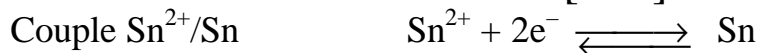
EXERCICE 5 :

Soient les couples $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-$ $E^\circ_1 = +0,12 \text{ V}$
 $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ $E^\circ_2 = -0,14 \text{ V}$

On part d'une solution contenant l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- et on souhaite réduire les ions Sn^{2+} .

1. $E^\circ_1 > E^\circ_2 \Rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ est OX FORT et Sn est RED FORT, donc **Sn^{2+} est OX FAIBLE et HSO_3^- est RED FAIBLE : la réaction semble IMPOSSIBLE**

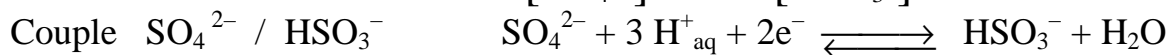
2. La concentration des ions Sn^{2+} vaut $[\text{Sn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



$E_2 = -0,14 + \frac{0,06}{2} \log [\text{Sn}^{2+}]$ Sn est un solide : on ne l'écrit pas.

$E_2 = -0,13 + 0,03 \log 5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow E_2 = -0,21 \text{ V}$

3. On raisonne sur une concentration $[\text{SO}_4^{2-}] = 100 \cdot [\text{HSO}_3^-]$



$E_1 = E^\circ_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+_{\text{aq}}]^3}{[\text{HSO}_3^-]}$ avec $[\text{SO}_4^{2-}] = 100 [\text{HSO}_3^-]$

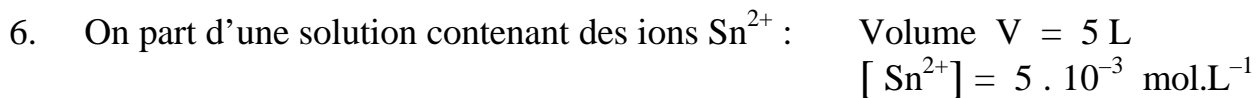
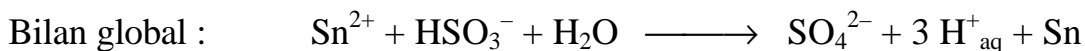
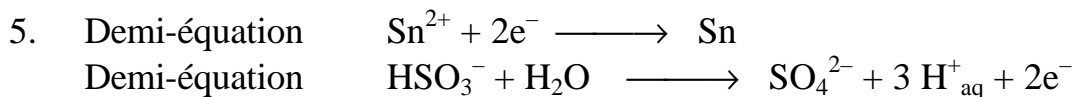
$E_1 = E^\circ_1 + 0,03 (\log 100 + 3 \log [\text{H}^+_{\text{aq}}]) = 0,12 - 0,06 - 0,09 \text{ pH}$

Donc $E_1 = 0,18 - 0,09 \text{ pH}$

4. Réaction totale si $\Delta E > 0,3 \text{ V} \Rightarrow E_2 - E_1 > 0,3$.

$E_2 - E_1 = 0,3 \Rightarrow -0,21 - 0,18 + 0,09 \text{ pH} = 0,3$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{0,69}{0,09} \Rightarrow \text{pH} = 7,7$$



6.1. $n = c \cdot V = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \Rightarrow n = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

6.2. Tableau d'avancement de la réaction :

Réactif limitant : ce sont les ions Sn^{2+} puisqu'on veut réduire la totalité des ions

EQUATION CHIMIQUE		Sn^{2+}	HSO_3^-	H_2O	SO_4^{2-}	3H^+_{aq}	Sn
ETAT du SYSTEME	Avancmt (en mol)	(en mol)	(en mol)				(en mol)
t = 0	0	$2,5 \cdot 10^{-2}$	n'				0
t quelconque	x	$2,5 \cdot 10^{-2} - x$	$n' - x$				x
t final	x_L	$2,5 \cdot 10^{-2} - x_L = 0$	$n' - x_L = 0$				x_L

Sn^{2+} en étain Sn. : $2,5 \cdot 10^{-2} - x_L = 0 \Rightarrow x_L = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

6.3. Masse m d'étain Sn qui se forme :

$$n_{\text{Sn}} = x_L = \frac{m}{M} \Rightarrow m = x_L \cdot M = 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 119$$

$$\Rightarrow m = 2,975 \text{ g} \Rightarrow m = 3 \text{ g}$$

6.4. Volume V' de la solution en ions HSO_3^- nécessaire pour faire cette réaction sachant que $[\text{HSO}_3^-] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$n' - x_L = 0 \Rightarrow n' = x_L = c' \cdot V' \Rightarrow V' = \frac{x_L}{c'} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}}$$

$$\Rightarrow V' = 2,5 \text{ L}$$

7. La réaction d'oxydoréduction entre HSO_3^- et Sn^{2+} risque de s'arrêter :

7.1. La réaction libre des ions H^+_{aq} donc le pH va diminuer et le potentiel E_1 du réducteur va augmenter : quand $E_1 > E_2$ la réaction devient impossible.

7.2. $E_1 = E_2 \Rightarrow E_2 - E_1 = 0 \Rightarrow -0,21 - 0,18 + 0,09 \text{ pH} = 0$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{0,39}{0,09} \Rightarrow \text{pH} = 4,33$$