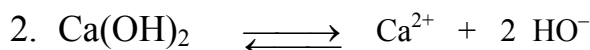
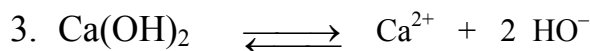


EXERCICE 1 :

$$1. \text{pKs} = -\log \text{Ks} = -\log (8 \cdot 10^{-6}) \Rightarrow \underline{\text{pKs} = 5,1}$$



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



$$\begin{array}{ccc} t = 0 & 0 & 0 \\ t = \text{éq} & s & 2s \end{array}$$

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

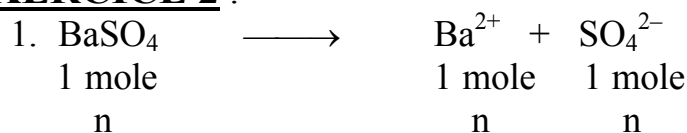
$$s = \left(\frac{8 \cdot 10^{-6}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow \underline{s = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$4. [\text{HO}^-] = 2s = 2 \cdot 1,26 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \underline{[\text{HO}^-] = 2,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Ke} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\text{Ke}}{[\text{HO}^-]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{2,52 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \underline{[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,97 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}}$$

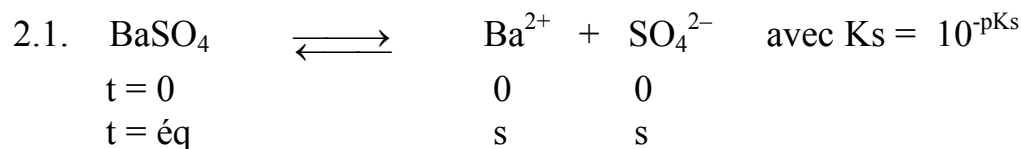
$$5. \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \underline{\text{pH} = 12,4}$$

EXERCICE 2 :

$$1.1. n = \frac{m}{M} = \frac{0,80}{233} \Rightarrow \underline{n = 3,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$1.2. c = \frac{n}{V} = \frac{3,43 \cdot 10^{-3}}{0,5} \Rightarrow \underline{c = 6,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

2.



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

$$\Rightarrow \underline{s = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

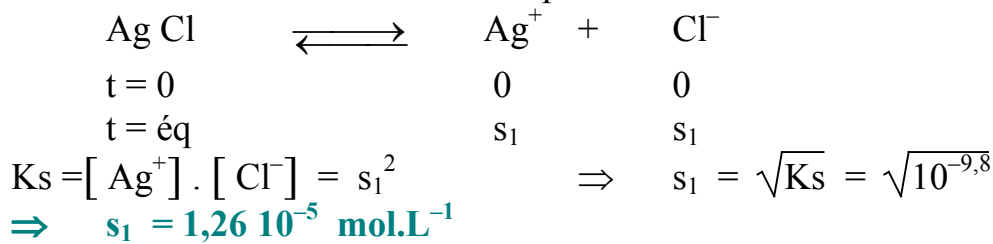
2.3. Conclusion : on constate que $s < c \Rightarrow$ il reste du sulfate de baryum solide non dissout.

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

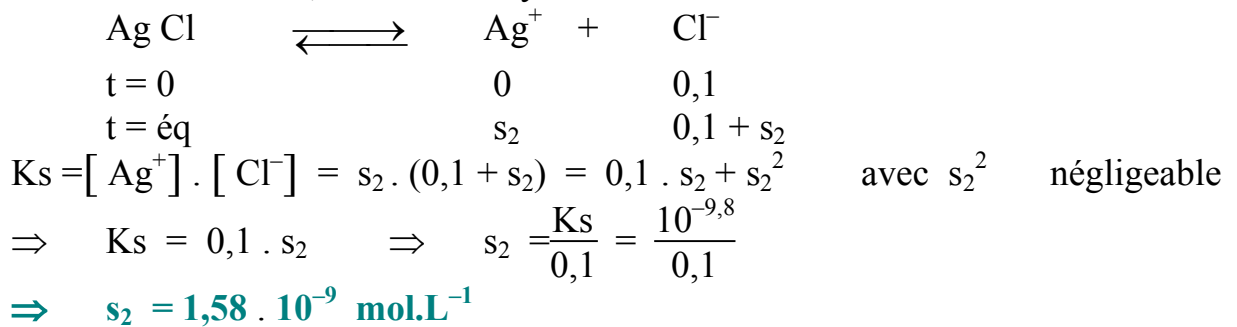
$$\Rightarrow m' = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ g} \Rightarrow \underline{m' = 1,16 \text{ mg}}$$

EXERCICE 3 :

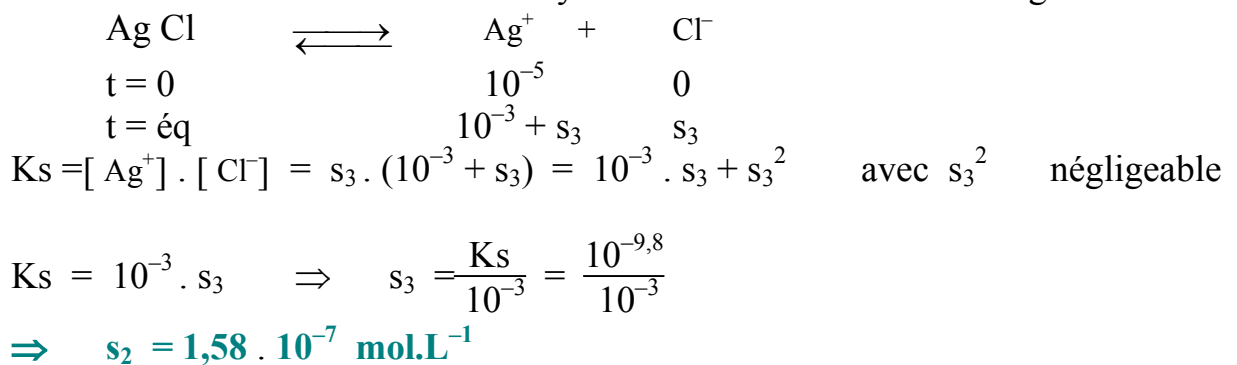
1. On fait la dissolution dans de l'eau pure.



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^- .



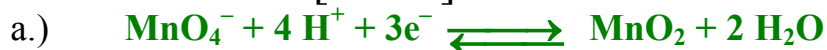
3. On fait la dissolution dans une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $c' = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: il y a un effet d'ions communs Ag^+ .



EXERCICE 4 :

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

MnO_2 solide $[\text{MnO}_4^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 5$



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

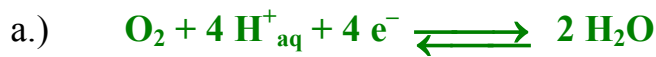
$$E = 1,69 + 0,02 \log [\text{MnO}_4^-] + 0,02 \cdot 4 \log [\text{H}^+]$$

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

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

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

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



b.) $E = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log P_{O_2} \cdot [H^+_{aq}]^4$

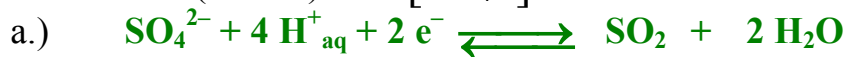
$E = 1,23 + 0,015 \cdot 4 \log [H^+_{aq}] + 0,015 \log P_{O_2}$

$E = 1,23 - 0,06 \text{ pH} + 0,015 \log P_{O_2}$

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

3. Couple SO_4^{2-}/SO_2 $E^0 = 0,17 \text{ V}$

$P_{SO_2} = 1 \text{ bar (ou atm)}$ $[SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 7$



b.) $E = 0,17 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+_{aq}]^4}{P_{SO_2}}$

$E = 0,17 + 0,03 \log [SO_4^{2-}] + 0,03 \cdot 4 \log [H^+_{aq}] - 0,03 \log P_{SO_2}$

$E = 0,17 + 0,03 \log [SO_4^{2-}] - 0,12 \text{ pH} - 0,03 \log P_{SO_2}$

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 SO_4^{2-} / HSO_3^- $E^0_1 = +0,12 \text{ V}$
 Sn^{2+} / Sn $E^0_2 = -0,14 \text{ V}$

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

1. $E^0_1 > E^0_2 \Rightarrow SO_4^{2-}$ est OX FORT et Sn est RED FORT, donc Sn^{2+} est **OX FAIBLE** et HSO_3^- est **RED FAIBLE** : la réaction semble IMPOSSIBLE

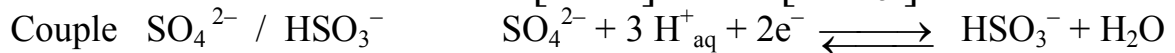
2. La concentration des ions Sn^{2+} vaut $[Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



$E_2 = -0,14 + \frac{0,06}{2} \log [Sn^{2+}]$ 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 $[SO_4^{2-}] = 100 \cdot [HSO_3^-]$



$E_1 = E^0_1 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+_{aq}]^3}{[HSO_3^-]}$ avec $[SO_4^{2-}] = 100 [HSO_3^-]$

$E_1 = E^0_1 + 0,03 (\log 100 + 3 \log [H^+_{aq}]) = 0,12 - 0,06 - 0,09 \text{ pH}$

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

4. Réaction entre HSO_3^- et Sn^{2+}

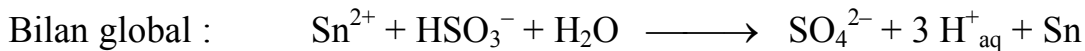
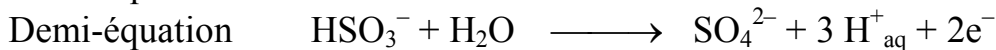
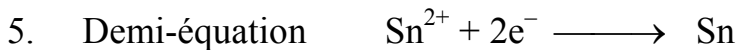
4.1. HSO_3^- doit être RED FORT et Sn^{2+} doit être OX FORT

Donc il faut que $E^0_1 < E^0_2$

4.2. Réaction totale si $\Delta E \geq 0,3 \text{ V}$:

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

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



6. On part d'une solution contenant des ions Sn^{2+} : Volume $V = 5 \text{ L}$
 $[\text{Sn}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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 :

| 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 |

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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