

### Exercice 1 Diagramme de distribution

- 1) Le diacide  $\text{H}_2\text{SO}_3$  est présent en milieu acide (pH faible) : (a) :  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (b) :  $\text{HSO}_3^-$  (c) :  $\text{SO}_3^{2-}$   
 2) On a  $\text{pH} = \text{pK}_a$  lorsque deux espèces d'un couple sont à la même concentration  
 Pour  $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$  on lit  $\text{pK}_a = 1,8$  Pour  $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$  on lit  $\text{pK}_a = 7,2$

### Exercice 2 Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

- 1)  $\text{H}_2\text{O} + \text{CN}^- = \text{HO}^- + \text{HCN}$   $K = 10^{-4,8}$   
 2)  $\text{HCOOH} + \text{ClO}^- = \text{HCOO}^- + \text{HClO}$   $K = 10^{3,7}$   
 3)  $2 \text{HS}^- = \text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$   $K = 10^{-6}$

### Exercice 3 Acide tartrique

1) Dans 1L de solution, on a une masse totale de 1 kg, dont 75 g d'acide tartrique (7,5% en masse)  
 $n_{\text{acide tartrique}} = m_{\text{acide tartrique}} / M_{\text{acide tartrique}} = 0,5 \text{ mol}$ , on a donc une concentration globale  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide tartrique sous ses différentes formes.

2)  $\text{pH} = 4$  donc  $\text{pH} > \text{pK}_{a1} + 1$ , la forme  $\text{H}_2\text{T}$  est négligeable.

On a  $[\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] = C$  (concentration totale des différentes formes en solution) et  $K_{a2} = \frac{[\text{T}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HT}^-]}$

On en déduit  $[\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{pK}_{a2}}} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{HT}^-] = 0,36 \text{ mol.L}^{-1}$

En utilisant  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log([\text{HT}^-]/[\text{H}_2\text{T}])$ , on obtient  $[\text{H}_2\text{T}] = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

### Exercice 4 Calculs de solubilité

1)  $\text{MnS}_{(s)} = \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$ , lorsque la saturation est atteinte  $[\text{Mn}^{2+}] = s$   $[\text{S}^{2-}] = s$  et  $K_s = [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = s^2$   
 On en déduit  $s = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$

2)  $\text{CaF}_{2(s)} = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$ , lorsque la saturation est atteinte  $[\text{Ca}^{2+}] = s$   $[\text{F}^-] = 2s$  et  $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 4s^3$   
 Avec  $K_s = 10^{-\text{pK}_s}$  on obtient  $s = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

### Exercice 5 Précipitation des hydroxydes de manganèse

1) Equation-bilan de dissolution :  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)} = \text{Mn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$   
 Au début de la précipitation,  $[\text{Mn}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = K_{s1}$  donc  $[\text{HO}^-] = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ , on en déduit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 8,6$

2) Equation-bilan de dissolution :  $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)} = \text{Mn}^{3+} + 3 \text{HO}^-$   
 Au début de la précipitation,  $[\text{Mn}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_{s2}$  donc  $[\text{HO}^-] = 5,8 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$ , on en déduit  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 2,8$

3) Pour précipiter au moins 99,99% des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , on doit avoir  $[\text{Mn}^{3+}] < 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  dans la solution.  
 Avec  $[\text{Mn}^{3+}][\text{HO}^-]^3 = K_{s2}$ , on en déduit  $[\text{HO}^-] > 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$  d'où  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} > 4,1$   
 D'autre part, il faut respecter  $\text{pH} < 8,6$  pour éviter la précipitation de  $\text{Mn}^{2+}$

### Exercice 6 Solubilité du phosphate de calcium

1)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(s)} = 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$  à saturation  $(3s)^3 (2s)^2 = K_s$  donc  $108 s^5 = K_s \Rightarrow s = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$   
 2) D'après les  $\text{pK}_a$  fournis, à  $\text{pH} = 4$  c'est  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  qui est très majoritaire. On a donc  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 2s$  (presque tous les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  libérés par la dissolution sont sous forme  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )

En utilisant  $K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$  et  $K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$ , on a  $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = 108 s^5 \frac{(K_{s2} K_{s3})^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}$

d'où  $s = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  à  $\text{pH} = 4$ .

### Exercice 7 Nombres d'oxydation

Dans  $\text{SO}_2$  :  $\text{no}(\text{S}) = +\text{IV}$       Dans  $\text{SO}_4^{2-}$  :  $\text{no}(\text{S}) = +\text{VI}$       Dans  $\text{SO}_3$  :  $\text{no}(\text{S}) = +\text{VI}$   
 Dans  $\text{S}^{2-}$  :  $\text{no}(\text{S}) = -\text{II}$       Dans  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{no}(\text{S}) = -\text{II}$

### Exercice 8 Oxydant ou réducteur ?

Dans  $\text{MnO}_4^-$   $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{VI}$       Dans  $\text{Mn}^{2+}$   $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{II}$        $\text{MnO}_4^-$  est l'oxydant de ce couple  
 Dans  $\text{MnO}_2$   $\text{no}(\text{Mn}) = +\text{IV}$        $\text{MnO}_4^-$  est l'oxydant de ce couple  
 Dans  $\text{ClO}^-$   $\text{no}(\text{Cl}) = +\text{I}$       Dans  $\text{Cl}_2$   $\text{no}(\text{Cl}) = 0$        $\text{ClO}^-$  est l'oxydant de ce couple

### Exercice 9 Demi-équations et équation-bilan redox

1)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$        $\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$        $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

2)  $\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 \text{Fe}^{2+} = 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$

### Exercice 10 Utilisation de l'échelle des potentiels

1) D'après l'échelle des potentiels standard, la réaction la plus favorisée est celle entre  $\text{I}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

2) On obtient l'équation-bilan  $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^-(\text{aq})$

3) On cherche  $K = \frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{I}^-]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2[\text{I}_2]}$

A l'équilibre les potentiels sont égaux. D'après la formule de Nernst,  
 $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) + 0,06/2 \log([\text{I}_2]/[\text{I}^-]^2) = E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + 0,06/2 \log([\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2)$

On en déduit  $K = 10^{\frac{2(E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) - E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}))}{0,06}} = 10^{18} \gg 10^4$ , la réaction est totale.

### Exercice 11 Alcootest jetable

1) En comparant les potentiels standard, la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  est favorisée.

On obtient l'équation-bilan  $2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}^+ + 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = 4 \text{Cr}^{3+} + 11 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CH}_3\text{COOH}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est l'oxydant, il est donc **réduit** (on passe de  $\text{no}(\text{Cr}) = +\text{VI}$  dans  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à  $\text{no}(\text{Cr}) = +\text{III}$  dans  $\text{Cr}^{3+}$ )  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  est oxydé.

2)  $K = 10^{\frac{12(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} = 10^{228}$ , la réaction est totale

3) a)  $0,50 \text{ g.L}^{-1}$  dans le sang correspond à  $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$  dans l'air expiré

On calcule  $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$  on en déduit la concentration molaire  $c = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'air expiré

3) b) Le ballon a un volume de 1L, la quantité d'alcool qui réagit vaut donc  $n_{\text{éthanol}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

En utilisant un tableau d'avancement, on a  $x_F = 1,73 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  pour la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et l'éthanol

On en déduit la quantité  $n = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$  d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui ont réagi.

Les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  proviennent des cristaux de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , la masse de dichromate de potassium à placer avant le trait de jauge vaut donc  $n \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 3,5 \cdot 10^{-6} \cdot 294,2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 1,0 \text{ mg}$