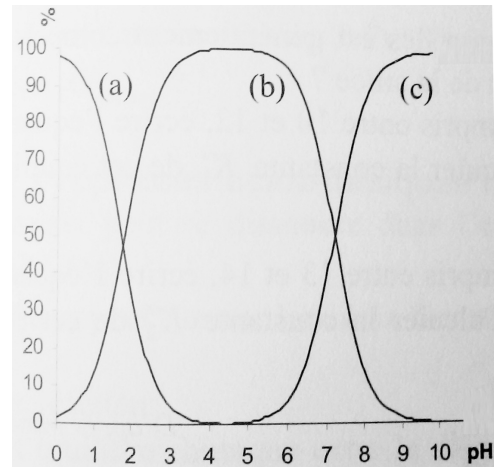


Exercice 1 Diagramme de distribution acido-basique.

On fournit le diagramme ci-contre pour les espèces H_2SO_3 , HSO_3^- et SO_3^{2-} .

- 1) Associer chaque courbe (a), (b) et (c) à l'une de ces espèces.
- 2) Déterminer graphiquement $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-)$ et $\text{pK}_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-})$.



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

On étudie les solutions aqueuses suivantes. Ecrire dans chaque cas, la réaction acido-basique prépondérante (de plus forte constante d'équilibre) et calculer cette constante.

- 1) Solution aqueuse de cyanure de potassium (K^+ , CN^-)
- 2) Solution contenant un mélange d'acide méthanoïque HCOOH et d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-)
- 3) Solution aqueuse d'hydrogénosulfure de sodium (Na^+ , HS^-)

pK_a : HCN/CN^- : 9,2 $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$: 3,8 HClO/ClO^- : 7,5 $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$: 7 $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$: 13

Exercice 3* Acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans des produits alimentaires d'origine végétale. On le note ici H_2T . On étudie une solution contenant 7,5% en masse d'acide tartrique sous ses différentes formes acido-basiques ; le pH de la solution est voisin de 4.

- 1) Calculer la concentration molaire totale en acide tartrique dans la solution.
- 2) Calculer la concentration molaire des différentes formes : H_2T , HT^- et T^{2-} .

Données : $M_{\text{acide tartrique}} = 150,1 \text{ g.mol}^{-1}$ $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,0$ $\text{pK}_{a2}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,4$

Exercice 4 Calculs de solubilité

Calculer la solubilité (en mol.L^{-1}) dans l'eau pure des solides suivants :

- 1) sulfure de manganèse $\text{MnS}_{(s)}$ $K_s(\text{MnS}) = 2,5 \cdot 10^{-13}$
- 2) fluorure de calcium $\text{CaF}_{2(s)}$ $\text{pK}_s(\text{CaF}_2) = 10,4$

Exercice 5 Précipitation des hydroxydes de manganèse

- 1) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ pour une solution d'ions Mn^{2+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 2) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_{3(s)}$ pour une solution d'ions Mn^{3+} à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 3*) On dispose d'une solution contenant les ions Mn^{2+} et Mn^{3+} à la même concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99% des ions Mn^{3+} sans précipiter les ions Mn^{2+} ?

Données : $\text{pK}_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$ $\text{pK}_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$ $\text{pK}_e = 14$ (autoprotolyse de l'eau)

Exercice 6 Solubilité du phosphate de calcium

- 1) Déterminer la solubilité du phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans l'eau pure (on néglige les propriétés acido-basiques de l'ion phosphate)
- 2*) Déterminer la solubilité du phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ à $\text{pH} = 4$ en tenant compte des propriétés acido-basiques de l'ion phosphate.

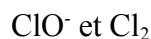
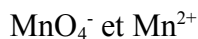
Données : $\text{pK}_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 25$ $\text{pK}_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$ $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$
 $\text{pK}_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,7$

Exercice 7 Nombres d'oxydation

Déterminer le n.o. du soufre dans les espèces SO_2 , SO_4^{2-} , SO_3 , S^{2-} et H_2S

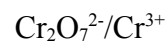
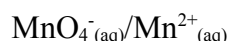
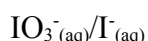
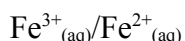
Exercice 8 Oxydant ou réducteur ?

En calculant les nombres d'oxydation, identifier l'oxydant et le réducteur dans les couples suivants :



Exercice 9 Demi-équations et équation-bilan redox

1) Etablir les demi-équations (en milieu acide) des couples suivants :



2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions MnO_4^- et les ions Fe^{2+}

Exercice 10 Utilisation de l'échelle des potentiels

On souhaite titrer une solution contenant du diiode I_2 . Pour ce faire, on envisage trois solutions :

- une solution d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
- une solution d'ions $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$
- une solution d'ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$

- 1) En utilisant l'échelle des potentiels standard, déterminer la solution la mieux adaptée au titrage.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu.
- 3) En utilisant la formule de Nernst, calculer la constante d'équilibre de cette réaction et conclure.

Données $E^0(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$ $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Exercice 11 Alcootest jetable

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool CH_3COOH (éthanol).



Le seuil limite est fixé à 0,50 g d'alcool par litre de sang. La concentration en alcool dans les vapeurs expirées est 2100 fois inférieure à celle de l'alcool dans le sang.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction responsable du changement de couleur. Quelle est l'espèce oxydée ? l'espèce réduite ?
- 2) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- 3) a) Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie correspondant au seuil limite.
b) En déduire la masse de cristaux de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ placés avant le trait qui indique le seuil limite sur le tube en verre.

Données $E_1^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

$E_2^0(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$

$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{K}} = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$

$M_{\text{Cr}} = 52,0 \text{ g.mol}^{-1}$