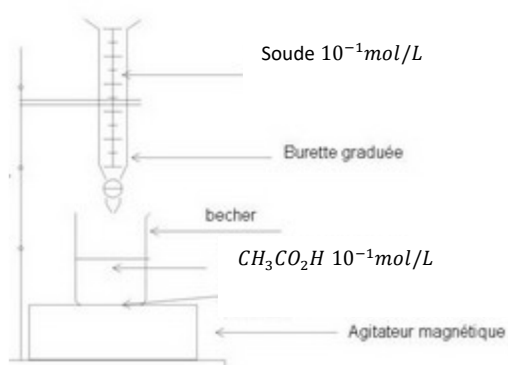




B) Dosage de l'acide éthanoïque

- 1) Le bécher contient initialement un volume de 10 mL d'acide acétique  $pK_a = 4,8$ .
  - a) Ecrire la réaction de dosage et donner sa constante d'équilibre
  - b) Quel est le volume  $V_{OH}$  de soude introduite à l'équivalence ?
- 2) Remplir le tableau suivant

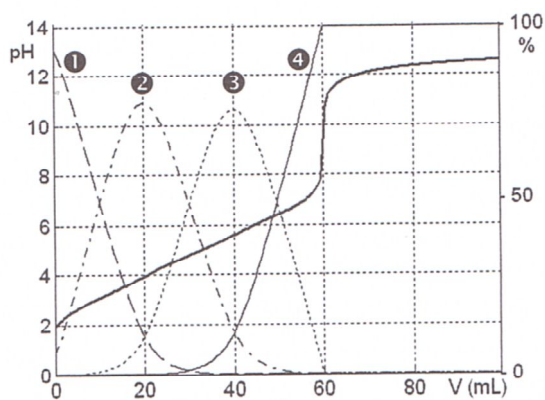
$V_{OH}$	0	5	10	15	20
pH					

Exercice 7 : Problème de chimie

Combien de moles d'ammoniac faut-il ajouter à 1L d'eau (à volume supposé constant) pour avoir un  $pH = 11,0$  ? On donne  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

Exercice 8 : Dosage d'un polyacide

L'acide citrique est un tétra-acide  $H_4A$  de  $pK_a$  approximatifs 3,5,6 et 16. On dose 10mL d'acide citrique par une solution de soude à 0,1mol/L. On donne la courbe de titrage ci-dessous :



- 1) Pourquoi n'observe-t-on qu'une seule équivalence ?
- 2) Calculer la concentration en  $H_4A$

Exercice 9 : Problème de chimie

Lors d'un suivi conductimétrique d'un dosage ammoniac/acide chlorhydrique, vaut-il mieux mettre l'ammoniac dans le bécher ou dans la burette.

PrécipitésExercice 10 : Problème de chimie

Le chlorure d'argent  $AgCl_{(s)}$  est un sel peu soluble dans l'eau, de produit de solubilité  $pK_s \approx 10$  et de masse molaire  $M \approx 150g.mol^{-1}$ . On cherche à dissoudre une masse  $m = 0,01g$  de ce sel dans un volume d'eau. A partir de quelle valeur de ce volume  $V$  avons-nous dissolution totale ?

Exercice 11 : Précipité et pH

Le produit de solubilité de l'hydroxyde ferrique  $Fe(OH)_{3(s)}$  est égal à  $K_{s1} = 10^{-36}$  et celui de l'hydroxyde ferreux  $Fe(OH)_{2(s)}$  est égal à  $K_{s2} = 10^{-16}$ .

- 1) On utilise une solution contenant  $C_0 = 10^{-3}mol/L$  de chlorure ferrique  $FeCl_3$  (sel parfaitement soluble), pour quel  $pH$  l'hydroxyde ferrique apparaît-il ?
- 2) On utilise une solution contenant  $C_0 = 10^{-2}mol/L$  de nitrate ferreux  $Fe(NO_3)_2$  (sel entièrement soluble), pour quel  $pH$  l'hydroxyde ferreux apparaît-il ?

Exercice 12 : Quelques facteurs influençant l'équilibre de précipitationa) Effet d'ion commun

Soit une solution de chlorure d'argent.

- 1) Donner la réaction de dissolution de ce sel.
- 2) Exprimer la constante d'équilibre  $K_s$  de cette réaction.
- 3) Que peut-on affirmer si le quotient de réaction  $Q < K_s$  ?
- 4) Que peut-on affirmer si initialement  $Q > K_s$  ?
- 5) On donne  $K_s \approx 10^{-10}$  à  $25^\circ C$ . Calculer la solubilité  $s$  de ce sel.

Soit une solution aqueuse de chlorure d'argent contenant également du chlorure de sodium  $c_0 = 0,1mol.L^{-1}$

- 6) Exprimer la nouvelle solubilité  $s'$  du chlorure d'argent

- 7) Justifier qu'a priori  $c_0 \gg s'$  et calculer  $s'$ .  
Conclusion.

b) Influence du pH

Soit une solution d'éthanoate d'argent  $AgCH_3CO_2$ .

- 1) Ecrire la réaction de dissolution de ce sel.
- 2) Ecrire également l'expression de la constante  $K_a$  (d'équilibre) d'acidité de l'acide éthanoïque
- 3) Donner l'expression de la solubilité  $s$  en fonction de  $K_s, K_a$  et de la concentration en proton  $H^+$
- 4) Tracer le comportement asymptotique de  $ps(pH)$ . Conclusion.

Equilibre Redox

Exercice 13 : Savoir équilibrer une réaction d'oxydoréduction

Equilibrer les demi-équations correspondant aux couples suivants et donner les nombres d'oxydation :

- $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$  en milieu acide puis en milieu basique
- $Ag_2O/Ag$  en milieu acide puis en milieu basique

Exercice 14 : NO

Prévoir le degré d'oxydation des éléments appartenant aux molécules suivantes :

- L'eau
- L'ion sulfate
- Dihydrogène
- Le dioxygène
- L'eau oxygénée  $H_2O_2$

Exercice 15 : Potentiel de Nernst

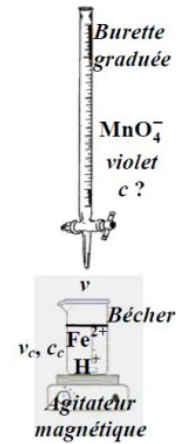
Equilibrer les équations Redox des couples suivants et donner l'expression du potentiel de Nernst associé (en logarithme décimal). On supposera les milieux dilués (l'activité des solutés s'identifie à leur concentration)

- $Ce^{4+}/Ce^{3+}$
- $Ag^+/Ag_{(s)}$
- $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$
- $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

Exercice 16 : Dosage Redox

On désire doser une solution (violette) de permanganate de concentration  $c$  inconnue à l'aide d'un volume connu  $v_c$  de solution ferreuse de concentration connue  $c_c$  en milieu très acide (solution tamponnée à pH=0 et quasi-incolore).

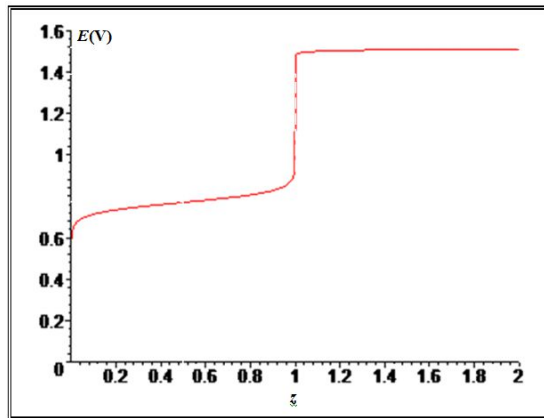
L'équivalence est obtenue dès que tous les ions ferreux sont oxydés, une goutte supplémentaire de permanganate teintant la solution en violet puisque ces ions supplémentaires ne sont plus réduits... ce qui permet de déterminer le volume à l'équivalence grâce au virage de couleur. On utilise le dispositif ci-dessous :



On donne les potentiels standards suivants :

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 = 1,51V \text{ et } E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77V$$

- 1) Ecrire la réaction de dosage.
- 2) Exprimer le potentiel de Nernst associé à chaque couple. On se place en solution diluée (activité des solutés s'identifie à leur concentration).
- 3) Calculer la constante de réaction. Conclure.
- 4) Dresser un tableau d'avancement permettant d'apprécier les quantités de matière de chaque espèce avant l'équivalence, à l'équivalence et après l'équivalence. En déduire l'expression du volume  $v_e$  de permanganate à introduire à l'équivalence en fonction de  $c, v, c_c$ .
- 5) Donner la valeur du potentiel de la solution à la demi-équivalence.
- 6) A l'équivalence, le potentiel des deux couples divergent si l'on suppose la consommation complète des réactifs. En réalité, même si l'équilibre est fortement déplacé, il existe toujours une faible quantité de réactifs produits dans la proportion de la réaction inverse de celle du dosage. Montrer que potentiel à l'équivalence est donné par  $6E_{eq} = 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^0 + E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$
- 7) Donner la valeur du potentiel de la solution à la double équivalence.
- 8) Avec une électrode graphite et une électrode standard à hydrogène on mesure le potentiel de la solution en fonction de  $z = \frac{v}{v_{eq}}$ . Comment retrouver les potentiels des couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ?



l'acide chlorhydrique et aucun dégagement gazeux n'est observé. Expliquer.

### Exercice 18 : Diagramme de l'iode

La figure ci-dessous représente le diagramme potentiel-pH de l'iode en solution aqueuse à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol/L}$ . On considère les couples Redox suivants :

Couples	$I_{2(aq)}/I^-_{aq}$	$IO_3^-_{aq}/I_{2(aq)}$	$HIO_3_{aq}/I_{2(aq)}$
$E^0(V)$	0,70	1,2	1,8

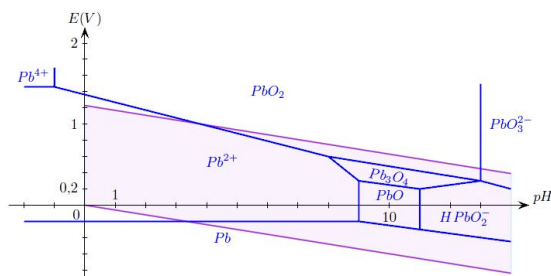
On donne le  $pK_a$  du couple acide base ( $HIO_3/IO_3^-$ ) :

$pK_a = 0,80$ .  $E^0_{H_2O/H_2} = 0V$  et  $E^0_{O_2/H_2O} = 1,2V$

### Diagramme E(pH)

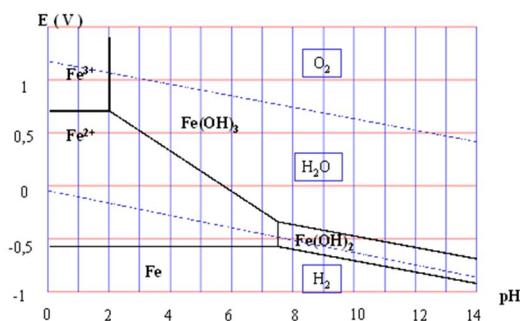
#### Exercice 17 : Utilisation d'un diagramme E(pH)

Ci-dessous sont représentés les diagrammes de l'eau et du plomb.

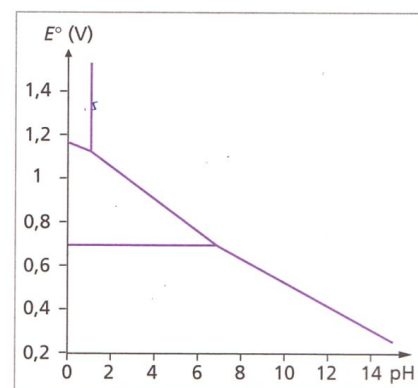


- 1) A partir de quel pH le plomb est-il stable dans l'eau ?

Ci-dessous le diagramme potentiel pH du fer :



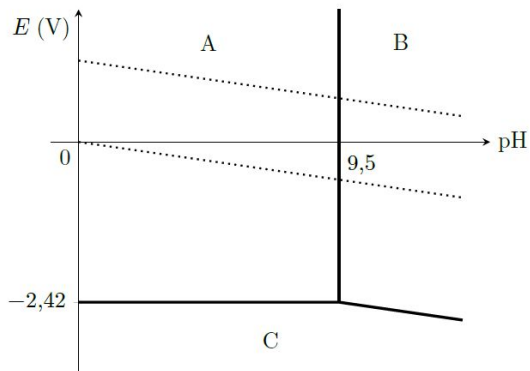
- 2) On place un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, on observe un dégagement gazeux. Expliquer
- 3) Après son oxydation par l'acide chlorhydrique le clou est plongé dans de l'acide nitrique fumant (très concentré). On replonge le clou de



- 1) Identifier l'espèce associée à chaque domaine de prédominance en analysant, entre autres, le nombre d'oxydation de chaque espèce.
- 2) Donner les écritures des demi-équations redox de chacun des couples redox ainsi que le potentiel de Nernst associé.
- 3) En déduire la pente de chaque droite frontière.
- 4) Tracer sur le diagramme potentiel-pH de l'iode, le diagramme de prédominance du couple ( $O_2/H_2O$ ).
- 5) Que peut-on conclure qualitativement, d'après ce diagramme, sur la stabilité de l'ion iodure  $I^-$  en solution aqueuse aérée ?
- 6) Toujours qualitativement, quelle est l'influence d'une augmentation du pH sur le diode  $I_2$  ? Ecrire la réaction remarquable.

Exercice 19 : Diagramme du magnésium

On donne le diagramme de Pourbaix du magnésium pour une concentration de travail centimolaire en considérant les seules espèces  $Mg_{(s)}$ ,  $Mg^{2+}_{(aq)}$  et  $Mg(OH)_{2(s)}$ . On donne  $M_{Mg} = 24,3g.mol^{-1}$  et  $M_{Cl} = 35,5g.mol^{-1}$ .



- 1) Identifier les espèces A, B et C.
- 2) Déterminer la valeur du potentiel standard  $E^0_{Mg^{2+}/Mg}$
- 3) Déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde
- 4) On introduit 10,0g de  $MgCl_2$ , sel entièrement soluble dans l'eau à  $pH = 7$ . L'hydroxyde sera-t-il observable en solution ?

On a fait apparaître le diagramme de l'eau en pointillé.

- 5) Quelles sont les espèces stables et instables ?  
Donner les réactions en pH acide et basique pour les formes instables.