



**DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**

**RÉCUEIL DES CORRIGES DES ÉPREUVES DES  
CONTRÔLES CONTINUS ET EXAMENS PASSÉS DU  
MODULE C121/2 (99-03)**

**ENSEIGNANT : KHADIJA ZIAT**

**2003**

# ENNONCES

## CC1, CC2 et examen 98/99 (1-13)

1- Soit un litre d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , M/10, quel volume d'eau faut-il ajouter que le taux de dissociation de l'acide soit multiplié par deux. Quel sera alors le pH ?  
Données :  $\text{p}K_a = 4.75$ .

2- Soit une solution aqueuse de chaux de molarité 0.03M. Calculer le PH en supposant :

a- que la chaux se comporte comme une base forte ?

b- que le  $\text{p}K$  du couple  $\text{Ca}^{2+}/\text{CaOH}$  vaut 12,7.

3- On considère une solution décimolaire A d'un monoacide faible AH de pH 5.17 et une solution décimolaire B d'un monoacide faible A'H, de pH 2.87. Dans tout le problème on négligera la concentration en ions  $\text{OH}^-$  libres devant la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

a- Calculer les coefficients de dissociation  $\alpha$  et  $\alpha'$  des acides AH et A'H, respectivement. Que peut-on conclure au sujet de la force des deux acides ?

b- Calculer les constantes d'acidité  $K_a$  et  $K_a'$  des acides AH et A'H.

c- A 10 mL de la solution B est ajoutée une solution de soude normale. Calculer le pH du mélange au point d'équivalence. Démontrer la formule utilisée.

4- On dispose de deux solutions contenant un acide HA ( $K_a(\text{HA}) = 1.3 \cdot 10^{-4}$ ) avec un  $\text{pH} = 2.5$  et un acide HB ( $K_b(\text{HB}) = 2.0 \cdot 10^{-5}$ ) avec un pH égal à 2.9. Etablir la relation :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a + K_b C_b}$ , avec  $C_a$  et  $C_b$  sont les concentrations initiales en acide HA et

HB. On négligera les concentrations  $\text{A}^-$  et  $\text{B}^-$  devant les concentrations HA et HB.

5-a- Qu'appelle t-on produit de solubilité  $\text{P}Ag_2\text{CrO}_4$ , du chromate d'argent ?

Sachant que  $K(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \cdot 10^{-12}$ , quelle est exprimée en molécule-gramme, la solubilité du chromate d'argent dans un litre d'eau distillée.

b- Qu'appelle t-on constante d'instabilité d'un complexe ? On prendra pour exemple l'ion complexe argenti-ammoniac  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

On veut dissoudre 0.1 mole de chlorure d'argent dans un litre d'une solution d'ammoniac dans l'eau. Calculer la concentration d'ammoniac (en molécule gramme par litre) qui permet cette dissolution. On donne :

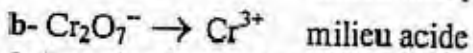
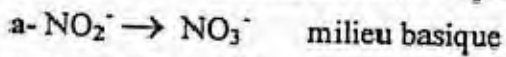
Produit de solubilité du chlorure d'argent :  $\text{P}Ag\text{Cl} = 10^{-10}$ ; la constante d'instabilité de l'ion argenti-ammoniac  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  :  $K = 10^{-7.2}$ .

6- La solubilité du chlorure d'argent  $\text{AgClO}_3$  est  $0.52 \text{ mol.L}^{-1}$  à  $15^\circ\text{C}$ . Si l'on mélange à  $15^\circ\text{C}$ , 100 mL d'une solution de chlorate de sodium  $\text{NaClO}_3$  et 100 mL d'une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ , toutes deux à la concentration de  $0.55 \text{ mol.L}^{-1}$ , se forme t-il un précipité de chlorate d'argent ?

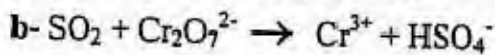
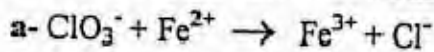
7- Equilibrer et compléter :



1- Les demi réactions suivantes et préciser si c'est une réaction de réduction ou d'oxydation ?



2- Les réactions suivantes en milieu acide :



8- On considère, en solution acide, les couples redox  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ( $E^\circ = 1.4 \text{ V}$ ) et  $\text{ClOH}/\text{Cl}_2$  ( $E^\circ = 1.6 \text{ V}$ ).

1- Ecrire les équations équilibrées de ces deux réactions.

2- Ecrire la réaction d'oxydoréduction globale lorsque les deux couples sont mis en présence.

3- Calculer la force électromotrice de la pile constituée à partir de ces deux couples.  
On donne :  $[\text{Cl}_2] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{ClOH}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Cl}^-] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{pH} = 2$ .

4- Calculer la valeur de la constante  $K_c$  de cette réaction ?

5- Etablir, pour chaque couple, la relation entre la valeur du potentiel d'électrode et le pH ?

9- Au cours d'une réaction d'oxydoréduction, l'oxydant subit une ..... le réducteur subit une ..... L'oxydant du couple le plus fortement ..... oxyde le ..... du couple le moins fortement ..... (ou le plus fortement .....).

10- On réalise à  $25^\circ\text{C}$ , une réaction dont l'énergie d'activation vaut  $80 \text{ kJ}$ ; sa constante de vitesse vaut alors  $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Pour qu'elle soit cinquante fois plus rapide, à quelle température faudrait-il la réaliser ?

11- Une réaction d'ordre 1 est réalisée avec une concentration en réactif égal à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . On observe qu'après 150 min il n'en reste que  $0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ . Quel est le temps de demi réaction de cette réaction. Combien vaut sa constante de vitesse ? Combien de temps faudrait t-il attendre pour que le réactif soit consommé à 99% ?

12- On mélange  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution molaire d'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , avec  $400 \text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , de concentration  $0.5 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pK}_a$  de  $\text{NH}_4^+ = 9.3$ ).

1- Calculer le pH de la solution obtenue ? En déduire la nature du mélange formé.

2- On ajoute un excès de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  solide. Calculer la masse de  $\text{Fe}^{2+}$  dissoute dans cette solution (le volume de la solution reste constant). On donne : produit de solubilité de  $\text{Fe}(\text{OH})_2 = 10^{-15}$  ; masse atomique du Fe = 56.

13- Le produit de solubilité de  $\text{AgNO}_2$  est de  $10^{-4}$ . Le  $\text{pK}_a$  de l'acide  $\text{HNO}_2$  est égal à 3.3.

1- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de  $\text{AgNO}_2$  ? Justifier la réponse à partir des équilibres mis en jeu. On admettra que  $\text{Ag}^+$  est un ion indifférent dans ces conditions.

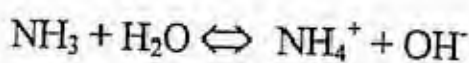
2- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de  $\text{AgCl}$  ?



- 3- Soit  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution décimolaire de  $\text{HNO}_3$ . On ajoute  $5 \cdot 10^{-3}$  moles de  $\text{AgNO}_2$ . Quelle serait la valeur du pH de la solution obtenue ? On admet que tout  $\text{AgNO}_2$  est dissous et qu'il n'y a pas de variation de volume. Les approximations éventuelles utilisées dans le calcul doivent être justifiées.

### CC1, CC2 et examen 99/00 (14-21)

- 14-1- On dispose d'une solution A contenant 3 moles par litre d'acide cyanhydrique HCN.
- Quel volume de solution A, exprimé en millilitre, faut-il prendre pour préparer un litre de solution B de normalité 0.15 et quel volume d'eau faut-il lui ajouter ?
  - On veut préparer 100 mL de solution C de normalité 0.1. Quel volume de solution B faut-il utiliser et quel volume d'eau faut-il lui ajouter ?
- 2- Le couple  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  possède un  $\text{pK}_a$  de 9.3.
- Calculer le pH de la solution B en démontrant la formule utilisée et en justifiant les approximations.
  - On se propose d'effectuer le dosage de la solution C par une solution de soude 0.2 N. Quel volume de soude doit-on ajouter à 20 mL de solution C pour obtenir le point d'équivalence ? Quel sera le pH au point d'équivalence ?
- 15- En solution aqueuse, à l'équilibre acido-basique

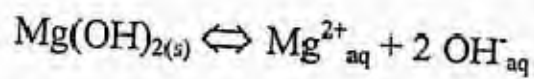


est associé une constante d'acidité  $K_a$ .

- Ecrire la constante d'acidité qui caractérise cet équilibre.
  - Quelles sont, en dehors de toute approximation, les relations qui permettront de calculer le pH de la solution en fonction de  $C_0$  (concentration initiale de  $\text{NH}_3$ ) et du produit ionique de l'eau  $K_e$  ?
  - Sachant que la solution d'ammoniac se comporte comme une base faible, quelles sont les approximations que l'on peut envisager ?
  - Si les approximations sont vérifiées, comment s'exprimera le pH de la solution, en fonction du  $\text{pK}_a$ ,  $\text{pK}_e$  et de  $C_0$  ?
- 16-1- Une solution (A) contient 85 g d'ammoniac par litre. Quelle est sa normalité ?
- Quel volume doit-on prendre, de la solution (A), pour préparer  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution (B) décimolaire ?
  - Calculer le pH de la solution (B). Démontrer la formule utilisée.
  - On veut doser, à l'aide de cette solution (B), une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , qui est un acide fort. Partant de  $20 \text{ cm}^3$  de solution de (B), le volume d'acide nécessaire pour atteindre le point d'équivalence est de  $25 \text{ cm}^3$ . Quelle est la normalité de l'acide ?
- On donne  $\text{pK}_a = 9.25$  ;  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}$ .

17- L'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est un composé peu soluble, de masse molaire  $58.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de produit de solubilité  $K_s = 1.2 \cdot 10^{-11}$  à  $18^\circ\text{C}$ . On dissout 5.83 g de ce composé dans un litre d'eau, l'équilibre de dissociation suivant s'établit :





- 1- Calculer la concentration des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à l'équilibre, en déduire la solubilité  $\text{Mg(OH)}_2$  en  $\text{g.L}^{-1}$ .
- 2- Calculer la concentration des ions  $\text{OH}^-$ , en déduire le pH de la solution à l'équilibre.
- 3- Si on veut augmenter la quantité de  $\text{Mg(OH)}_2$  dissoute, quels moyens simples proposeriez vous ?
- 4- A quel pH est-il possible de séparer  $\text{Ca(OH)}_2$  de  $\text{Mg(OH)}_2$ , si ces deux composés se trouvent mélangés au départ ? On supposera qu'une séparation efficace signifie que la concentration maximale que peut atteindre l'hydroxyde le moins soluble vaut  $10^{-6} \text{ M}$ .  
On donne  $K_s = 5.5 \cdot 10^{-6}$  de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

- 18- Quelle masse de  $\text{KMnO}_4$  faut-il peser pour préparer pour préparer un litre de solution N/10. Il faut  $9.25 \text{ cm}^3$  de cette solution pour oxyder une solution de  $10 \text{ cm}^3$  de  $\text{FeSO}_4$  en milieu acide. Calculer la normalité des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .  
Il faut  $12.0 \text{ cm}^3$  de cette solution pour oxyder, toujours en milieu acide, un mélange de  $20 \text{ cm}^3$  de la même solution de  $\text{FeSO}_4$  et  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Ecrire les réactions ayant lieu, en déduire la normalité de la solution contenant l'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ .  
 $K = 39$ ;  $Mn = 55$ ;  $O = 16$ .

- 19- On considère une pile constituée d'une lame de zinc plongée dans une solution de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  (0.01 M) et d'une lame d'argent plongée dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  (0.1 M). Un milliampèremètre branché aux bornes de cette pile indique que le courant électrique circule de l'électrode d'argent vers celle de zinc.

- 1- Donner le schéma de la pile et indiquer la polarité des électrodes.
- 2- Donner les réactions qui ont lieu au niveau de chaque électrode ainsi que la réaction globale.
- 3- Sachant que les potentiels  $E_a$  de l'anode et  $E_c$  de la cathode sont tels que  $E_a = -0.819 \text{ V}$  et  $E_c = 0.741 \text{ V}$ , déterminer les valeurs des potentiels standards  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)})$  et  $E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)})$  et  $K_{\text{eq}}$ .
- 4- La force électromotrice de la pile devient après une certaine durée d'utilisation égale à 1.5 V, calculer dans ce cas le rapport  $R = [\text{Ag}^+]^2/[\text{Zn}^{2+}]$ .
- 5- Quand la pile est usée, calculer les concentrations finales  $[\text{Ag}^+]$  et  $[\text{Zn}^{2+}]$ .
- 6- On ajoute de la soude ( $\text{NaOH}$ ) dans la solution de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  ( $10^{-2} \text{ M}$ ) et  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-1} \text{ M}$ ) jusqu'à ce que le pH à l'électrode de Zn devienne égal à 7.5 et celui de l'électrode de Ag prenne la valeur 8.4. Sachant que la f.e.m. de la pile dans ce cas est de 1.56 V et qu'on a précipitation de  $\text{Zn(OH)}_2$  et  $\text{Ag(OH)}$ , calculer le produit de solubilité  $K_s$  de  $\text{Ag(OH)}$ , sachant que  $K_s (\text{Zn(OH)}_2) = 1.0 \cdot 10^{-17} \text{ M}$ .

- 20- Le pH d'une solution 0.15 M d'éthylamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  est trouvé égal à 12.0.

- 1- Ecrire la réaction qui a lieu entre l'éthylamine et l'eau. Quelle relation entre la constante d'acidité  $K_a$ , la concentration initiale  $C_0$  et le pH peut-on envisager d'utiliser, compte tenu de la situation ainsi constatée ?
- 2- Quelle est la valeur de la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ?
- 3- Quelle est, dans cette solution, la valeur du rapport  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]/[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$  ?

- 21- Une solution d'acide formique  $\text{HCOOH}$  (acide faible) a un pH de 2.3.



- 1- Quelle est la valeur du coefficient  $\alpha$  dans cette solution ?
  - 2- Si on ajoute 25 mL d'eau pure à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de  $\alpha$  ?
  - 3- Si on mélange 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0.05 M à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de  $\alpha$  ?
- ↳ On donne  $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3.8$ .

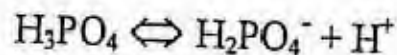
### CC1, CC2 et examen 00/01 (22-30)

22- Si à un litre d'eau, on ajoute 2 mL d'acide chlorhydrique concentré (12 fois molaire), quel est le pH de la solution dont on peut négliger la variation du volume ?

23- Un diacide  $\text{AH}_2$  se dissocie en  $\text{AH}^-$  puis  $\text{A}^{2-}$  avec deux constantes d'acidité  $K_1$  et  $K_2$  égales respectivement à  $10^{-2}$  et  $10^{-5}$ . Exprimer la concentration de l'ion  $\text{A}^{2-}$  en solution en fonction de la concentration globale  $c$  et de cet acide ( $\text{AH}_2 + \text{AH}^- + \text{A}^{2-}$ ) et du pH de la solution.

24-1- Calculer le pH de d'une solution aqueuse contenant une mole/litre d'acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Justifier les approximations faites.

2- On ajoute une solution de soude de normalité  $N = (1.000 \pm 0.001) N$  dans  $(50.0 \pm 0.1) \text{ cm}^3$  de solution précédente. Calculer le volume de soude nécessaire pour neutraliser la première fonction acide :



3- Calculer la valeur des pH correspondant aux trois solutions d'effet tampon maximal obtenues au cours de la neutralisation par la soude de chacune des trois fonctions d'acide de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

4- Déterminer le pH des points équivalents correspondant à la neutralisation par la soude des trois fonctions acides de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

5-a- Calculer le rapport  $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  au point de neutralisation de la première fonction acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ;

b- Calculer le rapport  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}]$  au point de neutralisation de la deuxième fonction acide  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

c- Calculer le rapport  $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$  au point de neutralisation de la troisième fonction acide  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

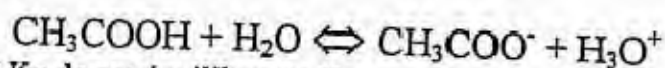
25-  $\text{Ag}^+$  peut former un complexe  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  soluble. Dans un litre d'eau, on dissout  $10^{-2}$  moles de  $\text{Ag}^+$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{CN}^-$ , on constate que la concentration de  $\text{Ag}^+$  à l'équilibre est égale à  $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . Déterminer la constante de dissociation  $K_D$  de l'ion  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  en  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CN}^-$ .

26- On prélève  $950 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse saturée de  $\text{AgCl}$  à laquelle on ajoute  $50 \text{ cm}^3$  d'une solution de HCl, N. Que se passe-t-il ? Calculer le pH de la solution. Calculer la solubilité  $s$  de  $\text{AgCl}$  dans ces conditions. Calculer le nombre de moles précipité formé. On donne  $K_s = 1.77 \cdot 10^{-10}$ .

27- Soit la réaction de l'oxyde de bismuth sur l'ion hypochlorite :

## CORRIGES

1- L'équilibre de dissociation de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est :



La constante d'acidité  $K_a$  de cet équilibre est  $K_a$  :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Comme  $\frac{K_a}{C_a} = \frac{10^{-4.75}}{0.1} = 10^{-3.75} < 10^{-2}$  alors l'acide acétique est considéré un acide faible et faiblement dissocié,  $C_a$  étant la concentration initiale en acide acétique. La relation qui lie la

constante  $K_a$  au coefficient de dissociation ou taux de dissociation  $\alpha$  :  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$

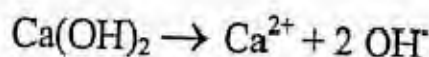
Après addition de l'eau la concentration  $C_a$  devienne  $C'_a$  et  $\alpha$  devienne  $\alpha'$  telle que :

$$\alpha' = \sqrt{\frac{K_a}{C'_a}}$$

Si  $\alpha' = 2\alpha$  on a alors  $2\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C'_a}} \Rightarrow 4 \cdot \frac{K_a}{C_a} = \frac{K_a}{C'_a} \Rightarrow C'_a = \frac{C_a}{4}$

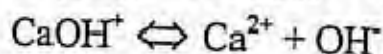
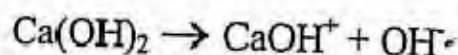
La concentration de l'acide acétique a été divisée par 4 donc le volume a été multiplié par 4. On a ajouté 3 L d'eau. Le pH est alors égal à 3.2.

2-a- La réaction de la chaux est :



La chaux est une base forte, si  $C$  est la concentration initiale en base on a  $[\text{OH}^-] = 2C$  et le pH est alors donné par l'expression :  $\text{pH} = 14 + \log 2C = 12.78$

b-



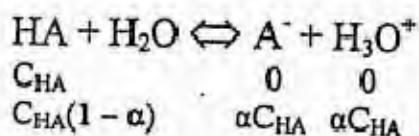
Si  $x = [\text{Ca}^{2+}]$  on a  $[\text{OH}^-] = C + x$  et  $[\text{CaOH}^+] = C - x$ .  
On est ramené à résoudre l'équation :

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaOH}^+]} = \frac{(C+x)x}{C-x} = 0.05$$

On a  $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$  et  $K_b = 10^{-1.3} = 0.05$ .  
 $x^2 + x(0.08) - 1.5 \cdot 10^{-3} = 0 \Rightarrow x = 0.016 \text{ M}$  et  $[\text{OH}^-] = 0.046 \text{ M}$ .  
 $\text{pH} = 7 + 1/2(12.7 + \log 0.046) = 12.7$ .

3- a- Pour l'acide HA, de concentration initiale  $C_{HA}$ , l'équilibre de dissociation est :





$$[H_3O^+] = \alpha C_{HA} \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-5.17}}{0.1} = 6.76 \cdot 10^{-5}$$

Le raisonnement est le même pour l'acide A'H, on trouve  $\alpha' = 0.013$ .  
On a  $\alpha' > \alpha \Rightarrow A'H$  est plus fort que AH.

b- 
$$K_a = \frac{\alpha^2 C_{AH}^2}{C_{AH}(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C_{AH}}{1-\alpha} = 4.57 \cdot 10^{-10}$$

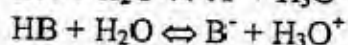
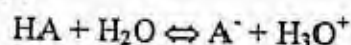
$$K_a' = \frac{(0.013)^2 \cdot 0.1}{1-0.013} = \frac{(10^{-2.87})^2}{0.1 \cdot 10^{-2.87}} = 1.71 \cdot 10^{-5}$$

c- 
$$C_b = 1 \text{ N. On a } V_{e.1} = 10 \cdot 0.1 \Rightarrow V_e = 1 \text{ mL.}$$

Au point d'équivalence tout l'acide A'H est transformé en sa base conjuguée A'', le pH est celui d'une base faible donné par l'expression :  $pH = 7 + 1/2(pK_{A'H} + \log A'')$ .

$$A'' = \frac{10 \cdot 0.1}{11} = 0.091 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } pH = 7 + \frac{1}{2}(4.74 - \log 0.091) = 8.85$$

4- On écrit les équilibres de dissociation, dans l'eau, des deux acides HA et HB, les expressions de leurs constantes d'acidité  $K_{a(HA)}$  et  $K_{b(HB)}$  ainsi que la conservation de matières pour les deux acides :



$$C_a = [HA] + [A^-] \quad (1)$$

$$C_b = [HB] + [B^-] \quad (2)$$

$$C_a = [HA] \text{ et } C_b = [HB]$$

D'après l'énoncé

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{C_a} \text{ et } K_b = \frac{[H_3O^+][B^-]}{C_b}$$

N.B.  $K_b$  est la constante d'acidité de l'acide HB et non pas la constante de basicité.

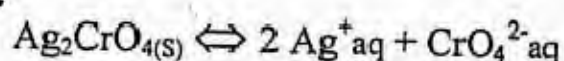
On a 
$$[A^-] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} \text{ et } [B^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{[H_3O^+]}$$

D'autre part on a d'après l'électroneutralité de la solution :  $[H_3O^+] = [A^-] + [B^-]$

On remplace  $[A^-]$  et  $[B^-]$  par leurs expressions dans l'expression de  $[H_3O^+]$  et on obtient :

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} + \frac{K_b \cdot C_b}{[H_3O^+]} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a + K_b C_b}$$

5-a- Considérons l'équilibre hétérogène :



On appelle produit de solubilité du chromate d'argent l'expression suivante :

$$P_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$[Ag^+]$  et  $[CrO_4^{2-}]$  sont les concentrations en ion g.L<sup>-1</sup> des ions  $Ag^+$  et  $CrO_4^{2-}$  dans la solution en équilibre avec un excès de sel solide.

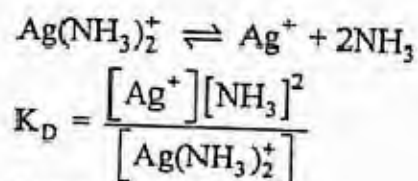


Appelons S, la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  on a :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 2S \quad \text{ion-g.L}^{-1} \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= S \quad \text{ion-g.L}^{-1} \\ (2S)^2 \cdot S &= 4 \cdot 10^{-12} \Rightarrow S = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}. \end{aligned}$$

b- On appelle constante d'instabilité ou de dissociation  $K_D$  d'un complexe la constante d'action de masse relative à un équilibre en considérant la réaction dans le sens de la dissociation de l'ion complexe.

Exemple :



Si l'on dissout 0.1 mole de  $\text{AgCl}$  par litre on a :

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ ion-g.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ag}^+] \cdot 10^{-1} = 10^{-10} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}.$$

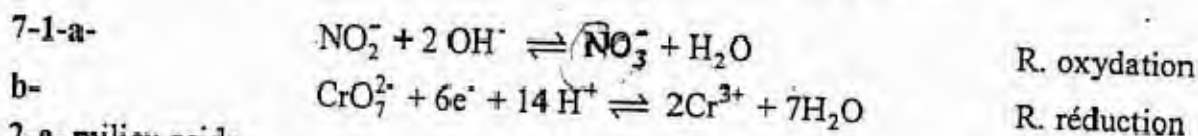
On voit que presque la totalité des ions  $\text{Ag}^+$  sont complexés et l'on peut écrire  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 10^{-1} \text{ ion-g.L}^{-1}$  ce qui correspond à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_3$  complexé. La concentration de  $\text{NH}_3$  libre est telle que :

$$[\text{NH}_3]^2 = \frac{K_D \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-7.2} \cdot 10^{-1}}{10^{-9}} = 10^{0.8}$$

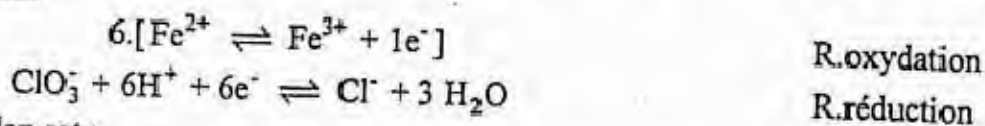
$$\text{soit } [\text{NH}_3] = 10^{0.4} = 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$$

Il a donc fallu une solution à  $2.5 + 0.2 = 2.7 \text{ mol.L}^{-1}$  d'ammoniac pour dissoudre 0.1 moles de chlorure d'argent dans un litre de solution.

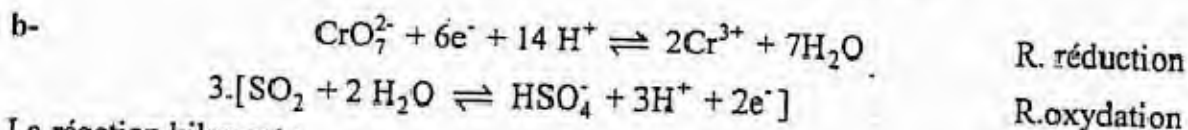
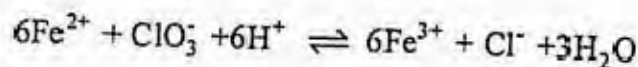
6- Dans le mélange les concentrations de  $\text{AgNO}_3$  et de  $\text{NaClO}_3$  sont divisées par deux puis que le volume devient double. En particulier  $[\text{Ag}^+] = [\text{ClO}_3^-] = 0.275 \text{ M}$ . La solution n'est pas saturée en  $\text{AgClO}_3$  et il n'y a pas de précipitation.



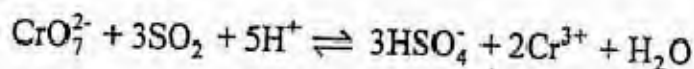
2-a- milieu acide



La réaction bilan est :



La réaction bilan est :



8-1- En solution acide, les équations des couples redox  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  et  $\text{ClOH}/\text{Cl}_2$  sont :







**ETUSUP.com**

Pour obtenir  
la version  
complète de ce  
contenu veuillez  
**la Télécharger**