



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 CH_3COOH , 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 OH^- libres devant la concentration en ions H_3O^+ .

a- Calculer les coefficients de dissociation α et α' 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 A^- et B^- devant les concentrations HA et HB.

5-a- Qu'appelle t-on produit de solubilité $\text{P}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, 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 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

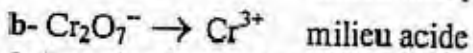
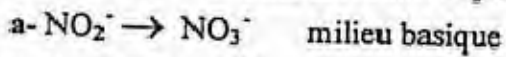
On veut dissoudre 0.1 mole de chlorure d'argent dans un litre d'une solution d'ammoniac dans l'eau. Calculer la concentration d'ammoniac (en molécule gramme par litre) qui permet cette dissolution. On donne :

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

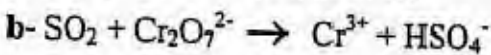
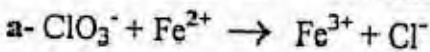
6- La solubilité du chlorure d'argent AgClO_3 est 0.52 mol.L^{-1} à 15°C . Si l'on mélange à 15°C , 100 mL d'une solution de chlorate de sodium NaClO_3 et 100 mL d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 , toutes deux à la concentration de 0.55 mol.L^{-1} , se forme t-il un précipité de chlorate d'argent ?

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 Cl_2/Cl^- ($E^\circ = 1.4 \text{ V}$) et ClOH/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°C , une réaction dont l'énergie d'activation vaut 80 kJ ; sa constante de vitesse vaut alors 10^{-2} 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 mol.L^{-1} . On observe qu'après 150 min il n'en reste que 0.25 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 cm^3 d'une solution molaire d'ammoniac, NH_3 , avec 400 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammonium, NH_4Cl , de concentration 0.5 mol.L^{-1} (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 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 $\text{Fe} = 56$.

13- Le produit de solubilité de AgNO_2 est de 10^{-4} . Le pK_a de l'acide HNO_2 est égal à 3.3.

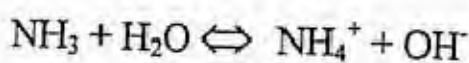
1- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de AgNO_2 ? Justifier la réponse à partir des équilibres mis en jeu. On admettra que Ag^+ est un ion indifférent dans ces conditions.

2- Quel sera l'effet d'une diminution du pH du milieu sur la solubilité de AgCl ?

- 3- Soit 100 cm^3 d'une solution décimolaire de HNO_3 . On ajoute $5 \cdot 10^{-3}$ moles de AgNO_2 . Quelle serait la valeur du pH de la solution obtenue ? On admet que tout 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 HCN/CN^- possède un 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

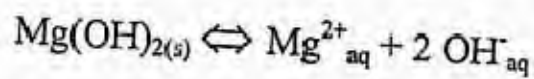


est associé une constante d'acidité K_a .

- 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 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 pK_a , 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 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 HNO_3 , qui est un acide fort. Partant de 20 cm^3 de solution de (B), le volume d'acide nécessaire pour atteindre le point d'équivalence est de 25 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°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 Mg^{2+} à l'équilibre, en déduire la solubilité Mg(OH)_2 en g.L^{-1} .
- 2- Calculer la concentration des ions OH^- , en déduire le pH de la solution à l'équilibre.
- 3- Si on veut augmenter la quantité de Mg(OH)_2 dissoute, quels moyens simples proposeriez vous ?
- 4- A quel pH est-il possible de séparer Ca(OH)_2 de 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} M .
On donne $K_s = 5.5 \cdot 10^{-6}$ de Ca(OH)_2 .

- 18- Quelle masse de KMnO_4 faut-il peser pour préparer un litre de solution N/10. Il faut 9.25 cm^3 de cette solution pour oxyder une solution de 10 cm^3 de FeSO_4 en milieu acide. Calculer la normalité des ions Fe^{2+} .
Il faut 12.0 cm^3 de cette solution pour oxyder, toujours en milieu acide, un mélange de 20 cm^3 de la même solution de FeSO_4 et 10 cm^3 d'une solution de K_2CrO_4 . Ecrire les réactions ayant lieu, en déduire la normalité de la solution contenant l'ion chromate 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 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_{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 (NaOH) dans la solution de $\text{Zn(NO}_3)_2$ (10^{-2} M) et AgNO_3 (10^{-1} 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 Zn(OH)_2 et Ag(OH) , calculer le produit de solubilité K_s de 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 HCOOH (acide faible) a un pH de 2.3.

- 1- Quelle est la valeur du coefficient α 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 α ?
 - 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 α ?
- ↳ On donne $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3.8$.

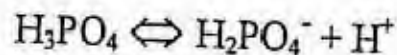
CC1, CC2 et examen 00/01 (22-30)

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 AH_2 se dissocie en AH^- puis 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 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, H_3PO_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 H_3PO_4 .

4- Déterminer le pH des points équivalents correspondant à la neutralisation par la soude des trois fonctions acides de H_3PO_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 H_3PO_4 ;

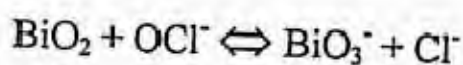
b- Calculer le rapport $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]/[\text{HPO}_4^{2-}]$ au point de neutralisation de la deuxième fonction acide H_2PO_4^- .

c- Calculer le rapport $[\text{HPO}_4^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ au point de neutralisation de la troisième fonction acide HPO_4^{2-} .

25- Ag^+ peut former un complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ soluble. Dans un litre d'eau, on dissout 10^{-2} moles de Ag^+ et $2 \cdot 10^{-2}$ moles de CN^- , on constate que la concentration de 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 Ag^+ et CN^- .

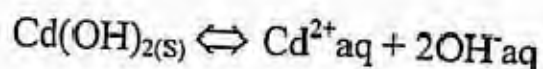
26- On prélève 950 cm^3 d'une solution aqueuse saturée de AgCl à laquelle on ajoute 50 cm^3 d'une solution de HCl, N. Que se passe-t-il ? Calculer le pH de la solution. Calculer la solubilité s de AgCl dans ces conditions. Calculer le nombre de moles précipité formé. On donne $K_s = 1.77 \cdot 10^{-10}$.

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



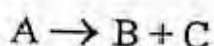
- 1- Cette réaction est-elle une réaction d'oxydoréduction ? Justifier votre réponse.
- 2- Cette réaction se déroule en milieu basique, donner les demi-réactions d'oxydation et de réduction correspondantes.
- 3- Ecrire la réaction globale d'oxydoréduction.

28- Le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (solution A) est égal à 9.54. En considérant que la dissociation de cet hydroxyde, en solution aqueuse s'effectue selon la réaction :



- 1- Donner l'expression du produit de solubilité (K_s) en fonction de la concentration des ions OH^- et Cd^{2+} à l'équilibre, puis en fonction de la solubilité s qu'il faut calculer.
 - 2- A un litre de la solution précédente saturée en $\text{Cd}(\text{OH})_2$ on ajoute x moles de NaOH sans qu'il ait variation de volume.
 - a- Exprimer dans ce cas K_s en fonction de x et de la solubilité s' .
 - b- Calculer s' , lorsque $x = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Que peut-on conclure?
 - 3- On ajoute à la solution A des ions I^- jusqu'à ce que leur concentration devienne égale à 10^{-2} M à l'équilibre. En supposant qu'il y a formation d'un seul complexe CdI^+ , calculer la solubilité s'' sachant que $K_D = 0.16$.
- Données : $K_s(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2.10^{-14}$.

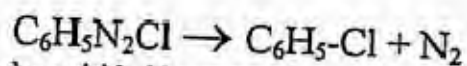
29-1- Soit une réaction :



Exprimer $-d[\text{A}]/dt$ et le temps de demi-réaction $T_{1/2}$ quand l'ordre de la réaction par rapport à A est égal :

- a- zéro ;
- b- 1 ;
- c- 2.

2- Lorsqu'on étudie, à 48°C , la réaction de décomposition du chlorure de benzène diazonium :



On trouve que le réactif est à moitié décomposé au bout de 16.4 min, quelle que soit sa concentration.

- a- Quel est l'ordre de cette réaction ? Pourquoi ?
- b- Quelle est la valeur de la constante de vitesse k ?

30- On mélange 100 cm^3 d'une solution molaire d'ammoniac, NH_3 , avec 400 cm^3 d'une solution de chlorure d'ammoniac, NH_4Cl , de concentration 0.5 mol.L^{-1} ($\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.3$).

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

CC1, CC2 et examen 01/02 (31-40)

31- Expliquer pourquoi les solutions décimolaires de NH_4F sont toujours légèrement acides
 $K_a(\text{HF}) = 6.3 \cdot 10^{-4}$; $K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

32- On mélange 90 cm^3 d'une solution aqueuse de KCN 0.1 M ET 10 cm^3 d'une solution de HCl 0.5 M .

- 1- Calculer les concentrations de CN^- et de HCN à l'équilibre. On donne $K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 8 \cdot 10^{-10}$.
- 2- Que peut-on dire de cette solution ? Calculer son pH.

33- On considère une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 de molarité C .

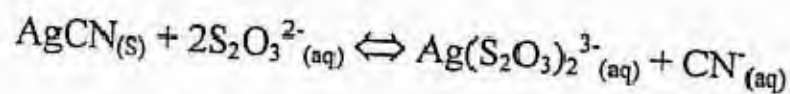
- 1- Ecrire les réactions de dissociation de H_2SO_4 dans l'eau sachant que sa première acidité est forte et que sa deuxième acidité est faible ($\text{p}K_a = 2$).
- 2- Donner les expressions de conservation de matière, d'électroneutralité et de la constante d'acidité K_a .
- 3- Sachant qu'à l'équilibre $[\text{HSO}_4^-] = 5 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$ calculer le pH de la solution et la concentration C (la dissociation de l'eau est négligée).

34- Soit une solution molaire d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$, désignée par la solution A.

- 1- Ecrire l'équilibre de sa dissociation dans l'eau.
- 2- Calculer en justifiant vos réponses, le coefficient de dissociation α de cet acide ainsi que le pH de la solution A.
- 3- On neutralise 20 ml de la solution A par 20 ml d'une solution molaire (1 M) NH_3 (solution B). Le mélange obtenu est de pH neutre.
- 4- Ecrire dans ce cas la réaction de neutralisation.
- 5- Déterminer la valeur de $\text{p}K_a$ du couple conjugué $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- 6- Calculer la constante d'équilibre de neutralisation (K) en fonction de K_{a1} et K_{a2} préciser le sens de la réaction en question.
 $\text{p}K_{a1}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4.8$.

35- Calculer la solubilité de AgCN ($K_s = 1.6 \cdot 10^{-14}$).

- 1- Dans l'eau pure.
- 2- Dans KCN ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- 3- Dans une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0.05 M) sachant que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est très soluble et que $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se comporte comme un ligand :



$K = 5.2 \cdot 10^3$ à 25°C .

36- Un litre de solution aqueuse contient 0.10 mol d'éthanoate d'argent AgCH_3CO_2 .

1- Calculer :

- a- la solubilité de l'éthanoate d'argent.
- b- la fraction dissoute.

2- L'introduction de l'ammoniac, NH_3 , conduit à la formation du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Calculer le nombre de moles d'ammoniac ajouté pour dissoudre totalement CH_3COOAg . On donne $K_s = 2 \cdot 10^{-3}$; $K_D = 6.3 \cdot 10^{-8}$.

37- On prend deux couples acido-basiques HA/A^- de $\text{pK}_a = 4$ et HB/B^- de $\text{pK}_a = 6$. On mélange 10^{-2} moles de NaA (sel sodique de l'acide HA) et 10^{-2} moles de HB dans un litre d'eau.

1- Déterminer la constante d'équilibre :



2- Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces A^- , HA , B^- et HB .

3- En déduire le pH de la solution.

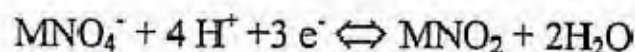
4- Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant 10^{-2} moles de NaB (sel sodique de l'acide HB) et 10^{-2} moles de HA dans un litre d'eau.

38-1- On dissout 0.6 g d'acide acétique CH_3COOH dans 100 mL d'eau. La solution obtenue a un pH de 2.87 . En déduire la valeur K_a de cet acide.

2- On ajoute 75 mL d'une solution de soude 0.1 N . Calculer la valeur du pH de la solution ainsi réalisée.

3- Quelle serait la valeur du pH si l'on ajoutait 100 mL de solution 0.1 N au lieu de 75 mL ? Données ($\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$).

39- Calculer le potentiel standard de la réaction suivante:



Sachant que $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.5\text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23\text{ V}$.

40-1- La courbe $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5}) = f(t)$ est une droite. A 140°C , on constate que 50% du pentaoxyde de diazote introduit a été décomposé au bout de 8 secondes. En déduire :

a- L'ordre cinétique de la réaction ;

b- La valeur de la constante cinétique k ;

c- Le temps au bout duquel, en partant d'une quantité deux fois moindre en N_2O_5 , le même rendement de 50% est obtenu.

2- L'expérience est réalisée à 90°C , on observe que la même proportion de N_2O_5 introduit est décomposée au bout de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation E^a de la réaction.

CC1, CC2 et examen 02/03 (41-50)

41- Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 50 mL de HCl 0.05 M avec 100 mL d'une solution HNO₂ 0.5 M.

On donne : $K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 5.10^{-4}$.

42- La constante de basicité de l'ammoniac en solution NH₄OH est de $1.9.10^{-5}$ à 25°C.

1- Calculer à cette température le coefficient d'ionisation de cette base dans une solution aqueuse de normalité 0.1 M (on considère l'ammoniac une base faiblement dissocié).

2- On ajoute à un volume de la solution précédente un volume égal d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium NH₄Cl 1.07 g.L⁻¹. Calculer le coefficient d'ionisation dans le mélange. On supposera que le chlorure d'ammonium en solution est complètement dissocié. On donne $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.5 \text{ g.mol}^{-1}$.

43- Le pH d'un mélange d'acide fluorhydrique HF et de fluorure de potassium KF, de concentration totale 0.3 mol.L⁻¹, est égal à 3.0.

1- Quelles sont, dans cette solution, les concentrations molaires de l'acide fluorhydrique et du fluorure de potassium ?

2- Quelle masse de potasse KOH solide faudrait-il dissoudre dans 200 mL d'acide fluorhydrique 0.3 M pour obtenir le même pH ?

3- Quel serait le pH de la solution si l'on y ajoutait le double de cette masse de potasse ?

$M(\text{KOH}) = 56.1 \text{ g.mol}^{-1}$; $K_a_{(\text{HF}/\text{F}^-)} = 6.6.10^{-4}$.

44- On veut connaître la constante d'acidité K_a d'un monoacide faible AH. Pour cela on utilise un pH-mètre et on pratique un dosage. La solution acide, de pH = 4, est titrée par une monobase forte de pH = 13. Il y a un virage de l'indicateur coloré quand 10 cm³ de la base sont versée dans 20 mL de la solution acide. Déterminer ce K_a ?

45- On mélange à volumes égaux, une solution 10^{-2} M d'un monoacide faible HA₁ ($K_1 = 10^{-5}$) et une solution 10^{-2} M d'un autre monoacide faible HA₂ ($K_2 = 10^{-6}$).

1- Calculer le pH de ce mélange. Comparer le pH du mélange avec le pH de chacune des solutions avant le mélange.

2- Calculer le taux d'ionisation de chacun des acides, avant et après le mélange ? Conclure.

46- La solubilité du sulfate de calcium CaSO₄ est $4.90.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit 500 mg de sulfate de calcium dans un litre d'eau ;

1- Quelle est la concentration molaire des ions Ca²⁺ et SO₄²⁻ dans la solution ?

2- Le produit de ces deux concentrations donne t-il la valeur du produit de solubilité du sulfate de calcium ?

3- Que deviennent ces concentrations, si l'on ajoute à la solution 1 litre d'eau pure ?

On donne $K_s = 2.40.10^{-5}$; Ca = 40.08 ; S = 32.07 ; O = 16.00 g.mol⁻¹.

47- Le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer Fe(OH)₂ est égal à $7.94.10^{-16}$.

1- Quel est le pH d'une solution saturée d'hydroxyde de fer (II) Fe(OH)₂ ?

2- Quelle est la solubilité de l'hydroxyde Fe(OH)₂ dans une solution dont le pH est fixé à 10.

3- Si l'on ajoute de la soude (sans variation de volume appréciable) dans une solution $5.0 \cdot 10^{-2}$ M de sulfate de fer (II) FeSO_4 , à quel pH débute la précipitation de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

48-1- Calculer la solubilité du chlorure d'argent :

a- Dans l'eau pure.

b- Dans une solution de chlorure de sodium $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On donne $\text{pKs}(\text{AgCl}) = 9.75$.

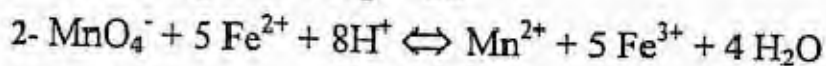
2- On ajoute 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 900 mL d'une solution saturée de chlorure d'argent. Calculer le pH de la solution obtenue ainsi que la masse de précipité formé.

$\text{Ag} = 107.9 \text{ g.mol}^{-1}$

3- Quel volume d'une solution d'ammoniac de concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ faut-t-il ajouter à un litre de solution saturée de chlorure d'argent en présence de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de précipité pour dissoudre totalement celui-ci ?

(On négligera le caractère basique de NH_3 et on considérera qu'il ne se forme qu'un seul complexe, l'ion diamine argent (I) $\text{pKd} = 7.2$).

49- Donner les diagrammes qui schématisent les piles correspondants aux réactions ci-dessous, indiquer la polarité des électrodes et le sens du courant extérieur.



Calculer la f.e.m. de ces piles dans les solutions standards.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$.

50- Une pile "cadmium-fer", dans les conditions standard, est le siège de la réaction :

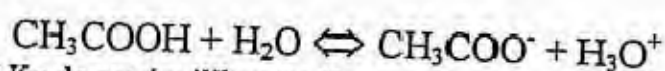


Si la concentration des ions Fe^{2+} est 1.0 mol.L^{-1} , à quelle condition la concentration des ions Cd^{2+} devrait-elle satisfaire pour que la pile fonctionne en sens inverse, Fe^{2+}/Fe devenant le couple oxydant.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$.

CORRIGES

1- L'équilibre de dissociation de l'acide acétique CH_3COOH 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 α : $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_a}}$

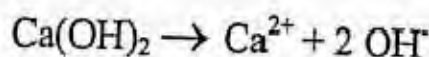
Après addition de l'eau la concentration C_a devienne C'_a et α devienne α' telle que :

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

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

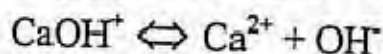
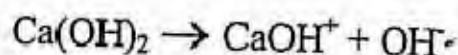
La concentration de l'acide acétique a été divisée par 4 donc le volume a été multiplié par 4. On a ajouté 3 L d'eau. Le pH est alors égal à 3.2.

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-

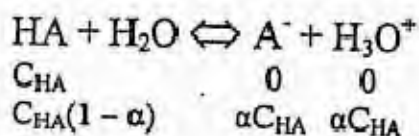


Si $x = [\text{Ca}^{2+}]$ on a $[\text{OH}^-] = C + x$ et $[\text{CaOH}^+] = C - x$.
On est ramené à résoudre l'équation :

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

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

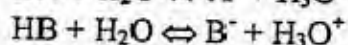
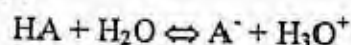
$$K'_a = \frac{(0.013)^2 \cdot 0.1}{1-0.013} = \frac{(10^{-2.87})^2}{0.1 \cdot 10^{-2.87}} = 1.71 \cdot 10^{-5}$$

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 : $\text{pH} = 7 + 1/2(\text{p}K_{A'H} + \log A'')$.

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

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 :



$$C_a = [HA] + [A^-]$$

$$C_b = [HB] + [B^-]$$

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

(1)

(2)

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.

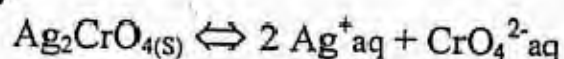
On a
$$[A^-] = \frac{K_a \cdot C_a}{[H_3O^+]} \text{ et } [B^-] = \frac{K_b \cdot C_b}{[H_3O^+]}$$

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 :

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

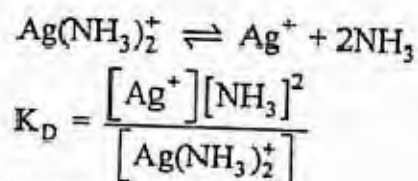
$[Ag^+]$ et $[CrO_4^{2-}]$ sont les concentrations en ion g.L^{-1} des ions Ag^+ et CrO_4^{2-} dans la solution en équilibre avec un excès de sel solide.

Appelons S, la solubilité de Ag_2CrO_4 exprimée en 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 AgCl par litre on a :

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

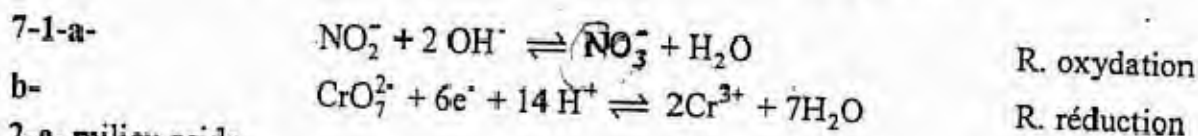
On voit que presque la totalité des ions Ag^+ sont complexés et l'on peut écrire $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \approx 10^{-1} \text{ ion-g.L}^{-1}$ ce qui correspond à $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 complexé. La concentration de NH_3 libre est telle que :

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

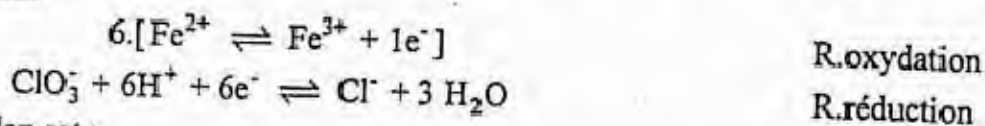
$$\text{soit } [\text{NH}_3] = 10^{0.4} = 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$$

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.

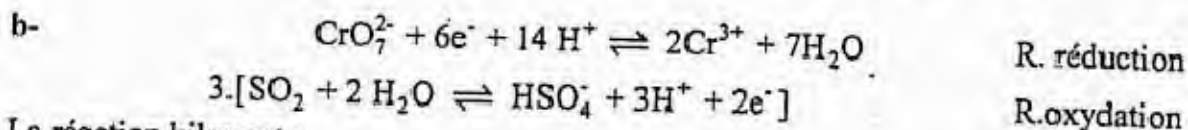
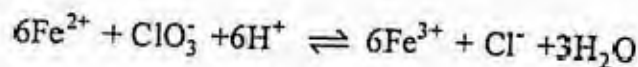
6- Dans le mélange les concentrations de AgNO_3 et de NaClO_3 sont divisées par deux puis que le volume devient double. En particulier $[\text{Ag}^+] = [\text{ClO}_3^-] = 0.275 \text{ M}$. La solution n'est pas saturée en AgClO_3 et il n'y a pas de précipitation.



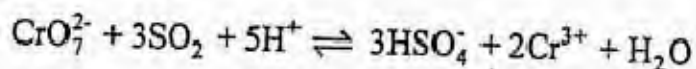
2-a- milieu acide



La réaction bilan est :

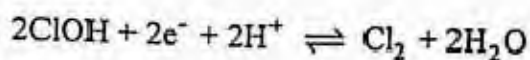


La réaction bilan est :



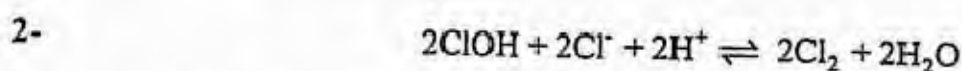
8-1- En solution acide, les équations des couples redox Cl_2/Cl^- et ClOH/Cl_2 sont :





R. réduction

Lorsque les deux couples sont mis en ensemble, il s'établit la réaction globale d'oxydoréduction suivante :



3- Le calcul des potentiels des couples redox Cl_2/Cl^- et ClOH/Cl_2 permet de calculer la f.e.m. E de la pile formée par ces deux couples. Sachant que $E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = \text{f.e.m.}$ est toujours positive E_{cathode} et E_{anode} sont identifiés respectivement aux potentiels des couples le plus oxydant et le plus réducteur. La relation de Nernst appliquée à chacun des couples Cl_2/Cl^- et ClOH/Cl_2 à 25°C donne :

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (1)$$

$$E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = E^\circ_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClOH}]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{Cl}_2]} \quad (2)$$

$$E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.48\text{V}; E^\circ_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = 1.6\text{V}; [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{mol.L}^{-1};$$

$$[\text{ClOH}] = 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}; [\text{Cl}^-] = 0.5 \text{M}; [\text{H}^+] = 10^{-2} \text{M}$$

On trouve $E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = 1.48\text{V}; E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = 1.36\text{V} \Rightarrow E = 0.12\text{V}$.

4- Lorsque l'équilibre est atteint, la pile est usée et sa f.e.m. est nulle. On en déduit :

$$K_c = 10^{\frac{E^\circ_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} - E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}}{0.03}} = 10^{6.67}$$

5- Le potentiel du couple redox Cl_2/Cl^- ne dépend pas du pH :

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Par contre le potentiel du couple ClOH/Cl_2 en dépend :

$$E_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} = E^\circ_{\text{ClOH}/\text{Cl}_2} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{ClOH}]^2}{[\text{Cl}_2]} - 0.06\text{pH}$$

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

10- On utilise la relation : $K_1 = A e^{\frac{E_a}{RT_1}}$ et $K_2 = A e^{\frac{E_a}{RT_2}}$ avec $\frac{K_1}{K_2} = 50 = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$

$T_1 = 339\text{K}$.



11- Après 150 min, la quantité de A est réduite à $\frac{1}{8}$ de sa valeur initiale, donc 150 min représente $3T_{\frac{1}{2}}$ et $T_{\frac{1}{2}}$ est égal à $150/3 = 50$ min.

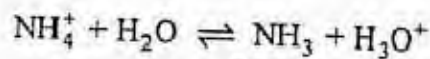
$$K = \frac{0.693}{T_{\frac{1}{2}}} = 1.39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} .$$

$$\frac{[A_0]}{[A]} = 100 \text{ car } [A] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1} .$$

On a :

$$\ln \frac{[A_0]}{[A]} = Kt \Rightarrow t = \frac{4.6}{1.39 \cdot 10^{-2}} = 331 \text{ min} .$$

12-1- Le mélange formé par les solutions de la base faible NH_3 et du sel NH_4Cl (se de l'acide conjugué de NH_3) constitue une solution tampon. Dans le mélange tampon, il y a coexistence de NH_3 et NH_4^+ en équilibre :



On alors :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

On a $V_T = 500 \text{ cm}^3$ (volume total); $n_{\text{NH}_3} = 100 \cdot 10^{-3} = 0.10$ moles et $C_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$.

$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.5 \cdot 400 \cdot 10^{-3} = 0.2$ moles $\Rightarrow C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0.2}{500 \cdot 10^{-3}} = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{pH} = 9.3 + \log \frac{0.2}{0.4} = 9 .$$

2- Soit l'équilibre hétérogène :

$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + 2 \text{OH}_{\text{aq}}^-$$

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2}$$

D'autre part on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} .$$

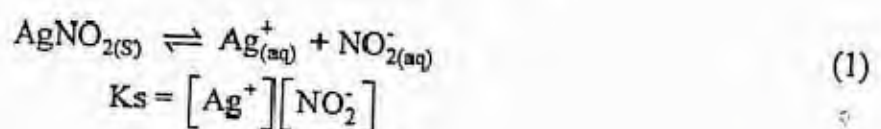
On a :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{10^{-15}}{10^{10}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} .$$

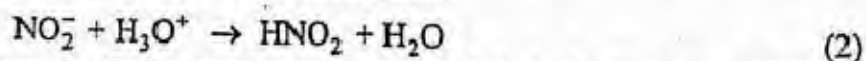
$n_{\text{Fe}^{2+}}$ contenu dans 500 cm^3 est : $n_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-5} \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6}$ moles ; d'autre part on a

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{m_{\text{Fe}^{2+}}}{M_{\text{Fe}^{2+}}} \Rightarrow m_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 56 = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

13- En milieu aqueux AgNO_2 solide donne lieu à l'équilibre :



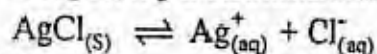
1- La diminution du pH du milieu entraîne l'augmentation en ions H_3O^+ . Ces ions réagissent sur les ions NO_2^- pour former l'acide nitreux selon la réaction :



L'équilibre (1) se déplace vers la droite conformément à la loi de Le Chatelier. Donc la solubilité de $AgNO_2$ augmente.

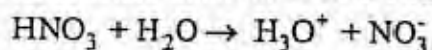
Remarque: On peut arriver à la même conclusion en raisonnant sur K_s : une diminution du pH entraîne la consommation des ions NO_2^- . Comme K_s est une constante à température fixe, il faut que $[Ag^+]$ augmente. L'équilibre (1) doit donc se déplacer vers la droite.

2- Dans une solution saturée de $AgCl$, il y a établissement de l'équilibre :

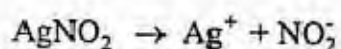


Ag^+ et Cl^- sont des ions indifférents du point de vue acido-basique. Une diminution du pH n'aura donc aucun effet sur la solubilité de $AgCl$.

3- HNO_3 est un acide fort qui se dissocie totalement dans l'eau :



Lorsqu'on ajoute $AgNO_2$ à la solution décimolaire de HNO_3 , d'après l'énoncé, il s'ionise totalement selon la réaction :



Les ions Ag^+ et NO_3^- sont indifférents, par contre l'ion NO_2^- (base conjuguée de l'acide nitreux) conduit à l'équilibre :



de constante K_a :

$$K_a = \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-][H_3O^+]} \quad (3)$$

Si n est le nombre de moles de $AgNO_2$ ajouté à la solution de concentration C et de volume constant V on a :

$$[NO_3^-] = C; [Ag^+] = C' = \frac{n}{V \cdot 10^{-3}}$$

C' est la concentration en $AgNO_2$; V est le volume total de la solution.

La conservation de la matière pour NO_2^- donne :

$$C' = [NO_2^-] + [HNO_2] \quad (4)$$

La solution est électriquement neutre, donc :

$$[NO_3^-] + [NO_2^-] + [OH^-] = [Ag^+] + [H_3O^+] \quad (5)$$

Le milieu étant aqueux donc :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] \quad (6)$$

K_e est le produit ionique de l'eau.

Des relations (4) et (5) on en déduit :

$$[NO_2^-] = C' - C + [H_3O^+] + [OH^-]$$

$$[HNO_2] = C - [H_3O^+] + [OH^-]$$

Le mélange étant acide, donc on peut négliger considérer : $[OH^-] \ll [H_3O^+]$.

Dans ce cas on obtient l'équation suivante :

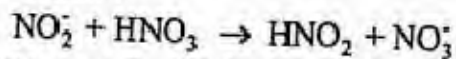
$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+](\text{C}' - \text{C} + \text{Ka}) - \text{KaC} = 0$$

dont la solution à retenir est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-(\text{C}' - \text{C} + \text{Ka}) + \sqrt{(\text{C}' - \text{C} + \text{Ka})^2 + 4\text{KaC}}}{2}$$

$\text{Ka} = 5.10^{-4}$, on trouve $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 1.3$.

Remarque : On peut également répondre à cette question en raisonnant de la manière suivante : l'addition de AgNO_2 à la solution acide de HNO_3 conduit à la salification partielle de cet acide ($\text{C}' < \text{C}$) selon la réaction :



La concentration de HNO_3 restant est $\text{C} - \text{C}'$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{C} - \text{C}'$.

Calculons le nombre de moles de HNO_3 contenu dans 100 cm^3 on a $0.1.100.10^{-3} = 0.01$ moles. Le nombre de moles de la base NO_2^- étant 5.10^{-3} moles, donc le nombre de moles de HNO_3 restant après neutralisation est 5.10^{-3} moles. La concentration de H_3O^+ est alors $\frac{5.10^{-3}}{100.10^{-3}} = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution est celui d'un acide fort :

$$\text{pH} = -\log 5.10^{-2} = 1.3.$$

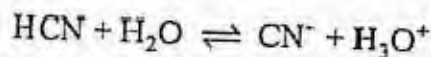
14-1-a- On a

$$\frac{V_A \cdot 3}{1000} = 0.15 \Rightarrow V_A = 50 \text{ mL}; V_{\text{eau}} = 950 \text{ mL}.$$

b-

$$\frac{0.15 \cdot V_B}{100} = 0.10 \Rightarrow V_B = 66.67 \text{ mL}; V_{\text{eau}} = 33.33 \text{ mL}.$$

2-a- L'équilibre de dissociation, dans l'eau de l'acide HCN est :



La constante d'acidité, Ka , relative à l'équilibre (1) est :

(1)

$$\text{Ka} = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

(2)

La conservation de la matière C.M. de l'acide HCN est :

$$C_B = [\text{CN}^-] + [\text{HCN}]$$

(3)

L'électroneutralité de la solution implique :

$$[\text{OH}^-] + [\text{CN}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

(4)

La solution est acide, on néglige $[\text{OH}^-]$ devant $[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$ (4) devient $[\text{CN}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$;

(3) devient alors :

$$[\text{HCN}] = C_B - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On remplace dans les concentrations de HCN et CN^- dans (2) :

$$\text{Ka} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_B - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Comme K_a est très faible, en plus $\frac{K_a}{C_B} = \frac{10^{-9.3}}{0.1} \ll 10^{-2} \Rightarrow$ l'acide est faiblement dissocié, ce

qui permet de négliger $[H_3O^+]$ devant $C_B \Rightarrow K_a$ devient : $K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_B}$ et le pH est celui

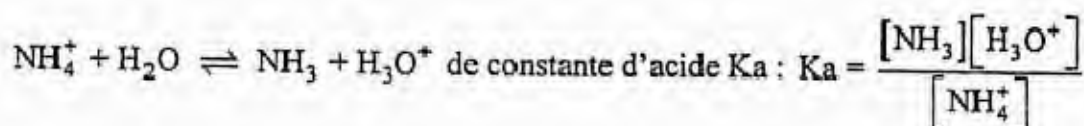
d'un acide faible : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_B) = \frac{1}{2}(9.3 - \log 0.15) = 5.062.$

b- Au point d'équivalence on : $\frac{N_c V_c}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000} \Rightarrow 20.01 = V_b \cdot 0.2 \Rightarrow V_b = 10 \text{ mL}.$

Au point d'équivalence tout l'acide HC N est transformé en CN^- (sa base conjuguée). Le pH

est celui d'une base faible : $pH = 7 + \frac{1}{2}\left(pK_a + \log \frac{10 \cdot 0.2}{30}\right) = 11.062.$

15-1- L'équilibre de dissociation de l'acide NH_4^+ est :



2- La conservation de la matière implique : $C_0 = [NH_3] + [NH_4^+]$;

La solution est électriquement neutre : $[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$;

Le produit ionique de l'eau est : $K_e = [H_3O^+][OH^-].$

3- * La solution est basique ce qui permet de négliger la concentration de H_3O^+ devant la concentration en ion OH^- ;

* NH_3 est une base faiblement dissociée, on peut donc négliger $[NH_4^+]$ devant $[NH_3].$

\Rightarrow On aura : $C_0 = [NH_3]$ et $[NH_4^+] = [OH^-].$

4-

$$K_a = \frac{C_0 \cdot [H_3O^+]^2}{K_e} \Rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_e K_a}{C_0}} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}pK_e + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_0 = 11.125.$$

16-1-

$$C_A = \frac{85}{17} = 5 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow N_A = 5 \text{ mol.d'eq.L}^{-1}.$$

2-

$$\frac{V_A \cdot 5}{100} = 0.1 \Rightarrow V_A = 2 \text{ mL}.$$

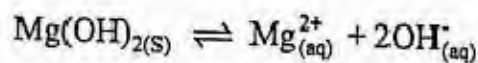
3- Voir 15-1-2-3.

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_B) = 11.125.$$

4- Au point d'équivalence on a :

$$\frac{N_A V_A}{1000} = \frac{N_B V_B}{1000} \Rightarrow 25 \cdot N_A = 0.1 \cdot 20 \Rightarrow N_A = 0.08 \text{ mol d'eq.L}^{-1}.$$

17-



1-

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

$$S = 1.44 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}; S = [\text{Mg}^{2+}] = 1.44 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1.44 \cdot 10^{-4} \cdot 58.3 = 8.395 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}; \text{ soit } S = 8.4 \text{ mg.L}^{-1}$$

2-

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 2.887 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = \frac{10^{-14}}{2.887 \cdot 10^{-4}} = 3.46 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 10.46 \approx 10.5$$

3- * L'augmentation du volume de la solution entraîne la dissolution du sel ;

* La diminution du pH entraîne l'augmentation de la concentration des ions H_3O^{+} qui réagissent avec les ions OH^{-} présents dans la solution ce qui déplace l'équilibre vers la droite.

4-

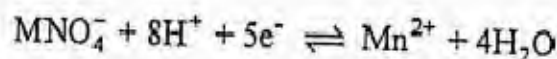
$$K'_s(\text{Ca(OH)}_2) = 4S'^3 \Rightarrow S' = \sqrt[3]{\frac{K'_s}{4}} = 0.011 \text{ mol.L}^{-1}$$

L'hydroxyde de magnésium est le sel le moins soluble, une bonne séparation \Rightarrow $[\text{Mg}^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$ concentration maximale.

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = 1.2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{1.2 \cdot 10^{-11}}{10^{-6}}} = 3.4646 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$\text{pH} = 11.54 \Rightarrow$ on peut donc les séparer pour un $\text{pH} = 11.5$.

18-La réaction de réduction de KMNO_4 est :



La relation qui lie la concentration C à la normalité N est : $C = \frac{N}{P}$ où P est le nombre de

moles d'équivalent. On a : $C = \frac{0.1}{5} = 0.02\text{M} \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$

Où m est la masse de KMNO_4 et M sa masse molaire. On a $m = 3.16\text{g}$.

Au point d'équivalence on a : $\frac{N_1 V_1}{1000} = \frac{N_2 V_2}{1000} \Rightarrow \frac{9.25 \cdot 0.1}{10} = 0.0925\text{N}$

N_1, V_1 se réfèrent à la normalité et au volume de KMNO_4 ; N_2 et V_2 correspondent à la normalité et au volume de FeSO_4 .

En présence de K_2CrO_4 , on aura au point d'équivalence :

$$\frac{N_1 V_1}{1000} + \frac{N_3 V_3}{1000} = \frac{N_2 V_2}{1000} \Rightarrow N_3 = \frac{0.0925 \cdot 20 - 0.1 \cdot 12}{100} = 0.065\text{N}$$

En pratique, le volume de la solution CrO_4^{2-} oxyde une partie de la solution ferreuse et l'autre partie est oxydée par MnO_4^{-} .

19-1- Le schéma de la pile est donné en cours.

2- A l'anode, il se produit la réaction d'oxydation : $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$;

A la cathode, il y a la réaction de réduction : $(Ag^+ + 1e^- \rightleftharpoons Ag).2$

La réaction bilan est : $Zn + 2 Ag^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2Ag.$

3-
$$E_a = E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0.06}{2} \log[Zn^{2+}] = -0.819 \text{ V} ;$$

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.819 - \frac{0.06}{2} \log 0.01 = -0.759 \text{ V}.$$

$$E_c = E^\circ_{Ag^+/Ag} + \frac{0.06}{1} \log[Ag^+] = 0.741 \text{ V}$$

$$E^\circ_{Ag^+/Ag} = E_c - 0.06 \log[Ag^+] = 0.801 \text{ V}.$$

A l'équilibre f.e.m = 0 $\Rightarrow \Delta E^\circ + \frac{0.06}{1} \log[Ag^+] - \frac{0.06}{2} \log[Zn^{2+}]$

$$\Rightarrow \frac{\Delta E^\circ}{0.06} = \log \frac{[Zn^{2+}]^{1/2}}{[Ag^+]} = \log(K_{eq})^{1/2} \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{2\Delta E^\circ}{0.06}} = 10^{52}.$$

4-
$$\text{f.e.m.} = \Delta E^\circ + \frac{0.06}{1} \log[Ag^+] - \frac{0.06}{2} \log[Zn^{2+}] = \Delta E^\circ + 0.06 \log \frac{[Ag^+]}{[Zn^{2+}]^{1/2}} = 1.5 \text{ V}$$

$$\Rightarrow \log \frac{[Ag^+]}{[Zn^{2+}]^{1/2}} = -1 \text{ et } \frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 10^{-2}.$$

5- La pile est usée \Rightarrow f.e.m. = 0 = $\Delta E^\circ + 0.06 \log \frac{[Ag^+]}{[Zn^{2+}]^{1/2}} = 0 \Rightarrow \frac{[Ag^+]}{[Zn^{2+}]^{1/2}} = 3.16 \cdot 10^{-27}$

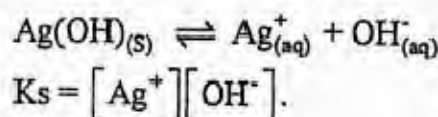
Soit
$$\frac{[Ag^+]^2}{[Zn^{2+}]} = 10^{-53} \Rightarrow [Zn^{2+}] \gg [Ag^+].$$

On a $[Zn^{2+}] = 0.01 + x$ est la concentration de Zn^{2+} à l'équilibre; x est la quantité qui réagit à l'équilibre ;

$[Ag^+] = 0.1 - x$ à l'équilibre. Comme la réaction est quasi-totale (K_{eq} est très grande) $\Rightarrow [Ag^+] = 0.1 - x \sim 0$. On a $x = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Zn^{2+}]_{\rightleftharpoons} = 0.11 \text{ M}$; où $[i]_{\rightleftharpoons}$ désigne la concentration du constituant i à l'équilibre.

$$-0.79 = E^\circ_{Ag^+/Ag} + 0.06 \log [Ag^+]_{\rightleftharpoons} \Rightarrow [Ag^+]_{\rightleftharpoons} = 3.04 \cdot 10^{-27} \text{ M}.$$

6- Soit l'équilibre de précipitation :



$$\Delta E = 1.56 = \Delta E^\circ + \frac{0.06}{1} \log [Ag^+] - \frac{0.06}{2} \log [Zn^{2+}] \quad (\alpha)$$

$$K's = [Zn^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{K's}{[OH^-]^2}$$

On d'autre part $[OH^-][H_3O^+] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-7.5}} = 10^{-6.5} M$ et $[Zn^{2+}] = 10^{-4} M$.

Pour trouver $[Ag^+]$ on remplace dans l'équilibre (α) la concentration de Zn^{2+} et les valeurs de ΔE et ΔE° et on trouve :

$$[Ag^+] = [Zn^{2+}]^{1/2} = 0.01 M.$$

$$K_s = 10^{-2} \cdot 2.5 \cdot 10^{-6} = 2.51 \cdot 10^{-8}.$$

20- Soit l'équilibre acido-basique : $C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$

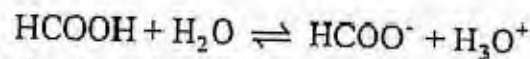
1- $K_a = \frac{[C_2H_5NH_2][H_3O^+]}{[C_2H_5NH_3^+]}$ est la constante d'acidité du couple $C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2$.

Le pH est celui d'une base faible : $pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_0) \Rightarrow 2(pH - 7) - \log C_0 = pK_a$

2- On a : $2(12 - 7) - \log 0.15 = 10.824 \Rightarrow pK_a = 10.82 \Rightarrow K_a = 1.5 \cdot 10^{-11}$

3- $\frac{[C_2H_5NH_3^+]}{[C_2H_5NH_2]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a} = \frac{10^{-12}}{1.5 \cdot 10^{-11}} = 0.066.$

21- L'acide formique réagit avec l'eau comme suit :



La constante d'acidité K_a relative à cet équilibre est :

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]}$$

1- Le coefficient de dissociation α est donné par : $\alpha = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]}$

Si C_0 est la concentration initiale en acide on a

$$[HCOOH]_{\rightleftharpoons} = C_0(1 - \alpha) \text{ et } [HCOO^-] = [H_3O^+] = C_0\alpha \Rightarrow K_a = \frac{C_0^2\alpha^2}{C_0(1 - \alpha)}$$

Comme l'acide est faible et faiblement dissocié on peut négliger α devant 1 ;

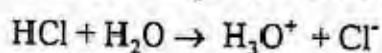
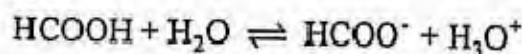
On obtient : $K_a = C_0\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}}$

De la relation du pH d'un acide faible, on calcule C_0 , on trouve $C_0 = 0.16 M$ et

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-3.8}}{0.16}} = 3.1 \cdot 10^{-2}.$$

2- $C_0 = \frac{50}{75} \cdot 0.16 = 0.11 \text{ M}$ et $\text{pH} = 2.38$; $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-3.8}}{0.11}} = 3.8 \cdot 10^{-2}$.

3- On a les équilibres suivants :



On a $C_0 = 0.11 \text{ M}$ et $C'_0 = \frac{25}{75} \cdot 0.05 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

On applique la conservation de matières pour les deux acides et on aura :

$$\text{C.M.}(\text{HCOOH}) \Rightarrow C_0 = [\text{HCOOH}] + [\text{HCOO}^-]$$

$$\text{C.M.}(\text{HCl}) \Rightarrow C'_0 = [\text{Cl}^-]$$

$$\text{E.N.S} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{HCOO}^-] + [\text{OH}^-]$$

or $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{HCOO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - C'_0$ et $[\text{HCOOH}] = C_0 + C'_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$\Rightarrow K_a = \frac{([\text{H}_3\text{O}^+] - C'_0)[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0 + C'_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

On obtient une équation du second ordre en $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

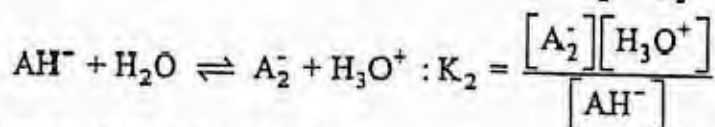
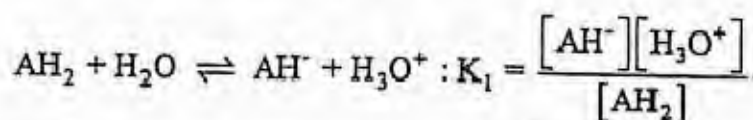
$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.01797 \text{ M} \text{ et } \text{pH} = 1.75; \alpha = \frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{9.7 \cdot 10^{-4}}{0.10903} = 9.0 \cdot 10^{-3}$$

22- Après ajout de 2 mL de HCl concentré (12 fois molaire) à un litre d'eau, la nouvelle concentration de HCl est : $C = \frac{n}{V}$, le volume total est $1 + 0.002 = 1.002 \text{ L}$. Le calcul de C

conduit à : $\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 12}{1.002} = 0.02395 \text{ M}$ et on négligeant 2 mL devant 1 L on obtient : 0.024 M, ce qui nous permet de faire cet approximation.

Le pH est celui d'un acide fort : $\text{pH} = -\log C = 1.62$.

23- Les équilibres de dissociation du diacide AH_2 sont :



La relation de conservation du diacide s'écrit :

D'où
$$K_1 K_2 = \frac{[\text{A}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_2]}$$

$$[AH_2] + [AH^-] + [A_2^-] = C \Rightarrow [A_2^-] \left\{ 1 + \frac{[AH_2]}{[A_2^-]} + \frac{[AH^-]}{[A_2^-]} \right\} = C$$

On a aussi

$$\frac{[AH_2]}{[A_2^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \text{ et } \frac{[AH^-]}{[A_2^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_2}$$

D'où

$$[A_2^-] \left\{ 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2} \right\} = C$$

$$\Rightarrow [A_2^-] = \frac{C}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_2} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_1 K_2}}$$

On appelle (α) la dernière expression de $[A_2^-]$. Compte tenu que $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, la relation

$$(\alpha) \text{ peut se mettre sous la forme plus pratique : } [A_2^-] = \frac{C}{1 + \frac{10^{-pH}}{K_2} + \frac{10^{-2pH}}{K_1 K_2}} \quad (\alpha')$$

24- 1- pH = 1.07.

Justification de l'approximation :

$$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_2}{[H_3O^+]} = 10^{-6.13} \text{ et } \frac{[PO_4^{3-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_2 K_3}{[H_3O^+]^2} = 10^{-17.06}$$

Les ionisations (2) et (3) sont bien négligeables.

La première acidité étant assez forte, on obtiendra une équation du second ordre en $[H^+]$ dont la racine positive donne : $[H_3O^+] = 8.52 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 1.07$.

2- Si V' est le volume de soude nécessaire pour neutraliser la première fonction acide, on aura : $V'N = V.C$; C est la concentration en $H_3PO_4 \Rightarrow V' = \frac{V.C}{N} = \frac{50.1}{1} = 50.0 \text{ mL}$

3- Les trois solutions tampons d'effet maximal sont obtenues aux demi-neutralisations de chacune des acidités de l'acide phosphorique, soit pour :

$$\text{pH}_{(1)} = \text{p}K_1 = 2.1 \quad \text{pH}_{(2)} = \text{p}K_2 = 7.2 \quad \text{pH}_{(3)} = \text{p}K_3 = 12.0$$

4- Les équations de conservation des atomes de phosphore et des atomes de sodium s'écrivent respectivement :

$$C = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [PO_4^{3-}] \quad (1)$$

et

$$C = [Na^+] \text{ avec } C = \frac{1}{2} \text{ mole.L}^{-1} \quad (2)$$

$$2C = [\text{Na}^+] \text{ avec } C = \frac{1}{3} \text{ mole.L}^{-1} \quad (3)$$

$$3C = [\text{Na}^+] \text{ avec } C = \frac{1}{4} \text{ mol.L}^{-1} \quad (4)$$

et l'équation d'électroneutralité :

$$3[\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

Combinant linéairement (1), (2) et (5), nous obtenons par (5)-(1), compte tenu de ce que la molarité en $[\text{PO}_4^{3-}]$ est très certainement négligeable en ce point :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

on aura :

$$\frac{K_2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[K_1]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

d'où

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_1} + 10^{-14}$$

qui donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 10^{-14}}{1 + \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_1}}$$

Négligeant 10^{-14} devant $K_2 \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ et 1 devant $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{K_1}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_1 K_2 \text{ et } \text{pH}_{(1)} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = \frac{1}{2}(2.1 + 7.2) = 4.65.$$

La combinaison linéaire (5)-(2) dans laquelle nous négligeons $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ conduit de même à :

$$\text{pH}_{(2)} = \frac{1}{2}(\text{p}K_2 + \text{p}K_3) = \frac{1}{2}(7.2 + 12) = 9.6$$

La combinaison linéaire (5)-(3) fois (1) dans laquelle nous négligeons $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ et $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ fournit cette fois :

$$[\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

soit :

$$\frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-14} \cdot K_3}{1 + \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{K_3}}$$

Devant le terme $\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{K_3}$ prépondérant, négligeons l'unité, nous obtenons :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{10^{-14} \cdot K_3}{[\text{PO}_4^{3-}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_3}{C}} \quad \text{avec } C = \frac{1}{4} \text{ mole.L}^{-1}$$

$$\text{pH}_{(13)} = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_3 + \log C) = \frac{1}{2}(14 + 12 - 0.6) = 12.7$$

5- Ecrivons les trois rapports proposés :

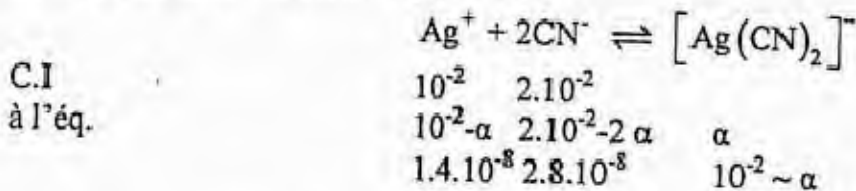
$$\text{a-} \quad \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-2.1}} = \frac{10^{-4.65}}{10^{-2.1}} = 10^{-2.55}$$

$$\text{b-} \quad \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-7.2}} = \frac{10^{-9.6}}{10^{-7.2}} = 10^{-2.4} = 0.00398$$

$$\text{c-} \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{10^{-12.0}} = \frac{10^{-12.7}}{10^{-12}} = 0.20$$

Le dosage de la troisième acidité est exclu.

25- Le complexe est formé à partir de :



$$K_D = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} = \frac{1.4 \cdot 10^{-8} \cdot (2.8 \cdot 10^{-8})^2}{10^{-2}} = 1.0976 \cdot 10^{-21} \sim 1.1 \cdot 10^{-21}$$

26- Avant l'addition de HCl, la solution étant saturée.

On a $S_0 = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$ $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S_0^2 \Rightarrow S_0 = \sqrt{K_s} = 1.33 \cdot 10^{-5}$ avant l'addition de HCl.

L'addition de HCl entraîne l'équilibre dans le sens de la précipitation.

$$n_{\text{H}^+} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 0.05 \text{ mole de H}^+ \Rightarrow C_{\text{H}^+} = \frac{0.05}{(950+50) \cdot 10^{-3}} = 0.05\text{M et pH} = 1.3.$$

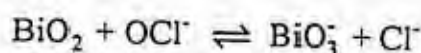
On a $K_s = S(S+0.05)$; on néglige S devant 0.05 et on obtient: $S = \frac{K_s}{0.05} = 3.54 \cdot 10^{-9}$. Avant addition de HCl, le nombre de moles de Ag^+ , n_0 , est :

$$n_0 = 950 \cdot 10^{-3} \cdot 1.33 \cdot 10^{-5} = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ moles ;}$$

Après addition de HCl, $n_{(\text{Ag}^+)} = 3.54 \cdot 10^{-9} \cdot 1 = 3.54 \cdot 10^{-9} \text{ moles ;}$

Le nombre de moles de précipité formé est : $3.54 \cdot 10^{-9} \text{ moles.}$

27- Soit la réaction :

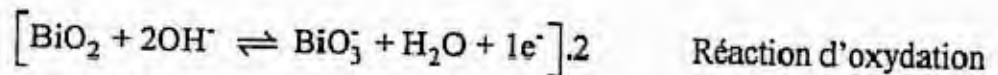


1- On calcule le nombre d'oxydation du bismuth des deux côtés de la réaction ainsi que celui du chlore.

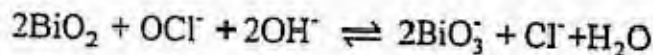
Pour BiO_2 , $\text{N.O}(\text{Bi}) = x-4=0 \Rightarrow \text{N.O}(\text{Bi})=+4$; pour BiO_3 ; $\text{N.O}(\text{BiO}_3) = x-6 = -1 \Rightarrow \text{N.O}(\text{Bi}) = +5$; pour OCl^- , $\text{N.O}(\text{Cl}) = -2+x=-1 \Rightarrow x=+1$; pour Cl^- , $\text{N.O}(\text{Cl}) = -1$.

En conclusion, il y a variation des nombres d'oxydation du bismuth et du chlore. Donc la réaction est d'oxydoréduction.

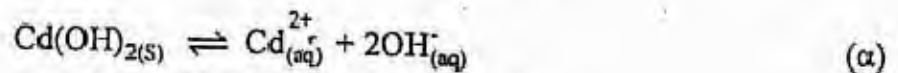
2- Milieu basique



3- La réaction globale est :



28-



1-

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$$

pH = 9.54 ; d'autre part on a

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9.54}} = 10^{-4.46} = 3.47 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

$$K_s = S \cdot [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow S = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{1.2 \cdot 10^{-9}} = 1.66 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

2- La solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ devient S' après ajout de NaOH .

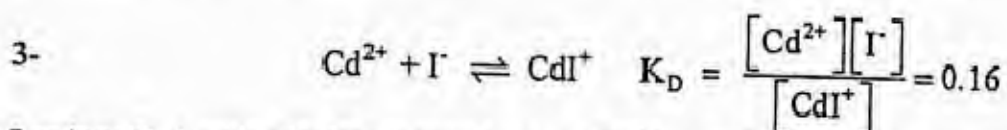
a-
$$K_s = S'(2S'+x)^2 = S'(4S'^2 + 4S'x + x^2)$$

b-
$$K_s = S'(4S'^2 + 4S'x + x^2)$$

on peut négliger S'^3 et S'^2 devant $S' \Rightarrow$ on aura $S'x^2 - K_s = 0$

$$\Rightarrow S' = \frac{K_s}{x^2} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ M.}$$

$S' < S$ car après ajout de OH^- , l'équilibre est déplacé vers la précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.



Les ions I^- ajoutés réagissent avec les ions Cd^{2+} pour former le complexe CdI^+ donc l'équilibre (α) est déplacé dans le sens de la dissolution du sel (vers la droite).

La solubilité $2S'' = [\text{OH}^-]$

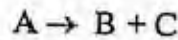
$$S'' = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdI}^+] = [\text{Cd}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cd}^{2+}]} \right\}$$

$$[\text{OH}^-]^2 \cdot S' = \frac{[\text{OH}^-]}{2} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \left\{ 1 + \frac{10^{-2}}{K_D} \right\} = K_s \left\{ 1 + \frac{10^{-2}}{K_D} \right\}$$

$$S'' = [\text{Cd}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{[\text{I}^-]}{K_D} \right\} = [\text{Cd}^{2+}] \left\{ 1 + \frac{10^{-2}}{K_D} \right\}$$

$$4S''^3 = \frac{2S''}{2} \cdot 4S'' = K_S \left\{ 1 + \frac{10^{-2}}{K_D} \right\} \Rightarrow S'' = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4} \left\{ 1 + \frac{10^{-2}}{K_D} \right\}} = 1.75 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

29- Soit la réaction :



a- L'ordre zéro :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A_0]$$

$$d[A] = -Kt + \text{cte} \Rightarrow [A] = -Kt + [A_0];$$

b- L'ordre 1 :

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A] \Leftrightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -Kdt$$

$$\ln[A] = -Kt + \ln[A_0]$$

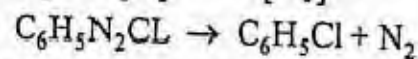
c- L'ordre 2 :

$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = K[A]^2 \Leftrightarrow \int -\frac{d[A]}{[A]^2} = \int Kdt \Leftrightarrow \frac{1}{[A]} = Kt + \text{cte}$$

à $t = 0$,

$$\text{cte} = \frac{1}{[A_0]} \Rightarrow \frac{1}{[A]} = Kt + \frac{1}{[A_0]}$$

2-



a- $T_{1/2}$ est indépendant de la concentration, la réaction est donc du premier ordre.

b-

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \Rightarrow K = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0.042265 \text{ min}^{-1}$$

30-1- Le mélange formé par les solutions de base faible NH_3 et du sel NH_4Cl (sel de l'acide conjugué de NH_3) constitue un mélange tampon : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

La constante K_a de cet acide est :

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

On alors :

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$V_T = 500 \text{ cm}^3 \Rightarrow n_{NH_3} = 1.100 \cdot 10^{-3} = 0.1 \text{ mole} \Rightarrow C_{NH_3} = 0.2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_{NH_4Cl} = 0.5 \cdot 400 \cdot 10^{-3} = 0.2 \text{ mole} \Rightarrow C_{NH_4Cl} = \frac{0.2}{500 \cdot 10^{-3}} = 0.4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = 9.3 + \log \frac{0.2}{0.4} = 9$$

2- Soit l'équilibre hétérogène : $Fe(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^-$

$$K_S = [Fe^{2+}][OH^-]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}] = \frac{K_S}{[OH^-]^2}$$

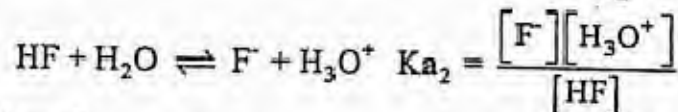
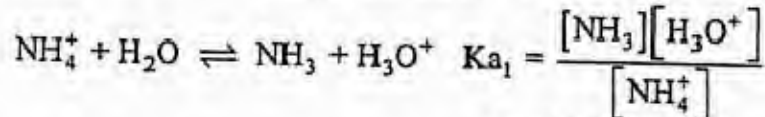
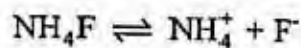
d'autre part :

$$[OH^-][H_3O^+] = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

on a $[Fe^{2+}] = \frac{10^{-5}}{10^{-10}} = 10^{-5} M$; $n_{Fe^{2+}}$ contenu dans 500 cm^3 est $10^{-5} \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6}$ mole.

D'autre part on a : $n_{Fe^{2+}} = \frac{m_{Fe^{2+}}}{M_{Fe^{2+}}} \Rightarrow m_{Fe^{2+}} = 5 \cdot 10^{-6} \cdot 56 = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ g}$.

31- soient les équilibres :

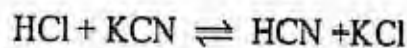


on a : $[H_3O^+] = K_{a1} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = K_{a2} \cdot \frac{[HF]}{[F^-]} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \cdot \frac{[HF]}{[F^-]}$

on a : $\begin{cases} [F^-] = [NH_4^+] \\ [NH_3] = [HF] \end{cases} \Rightarrow [H_3O^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{1/2} \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$

$$pH = \frac{1}{2}(3.20066 + 9.2553) = 6.228.$$

32-1- Soit l'équilibre :



Calculons les différentes concentrations des constituants :

$$[KCN]_{\rightleftharpoons} = \frac{90 \cdot 0.1 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0.09 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{avec } [KCN]_{\rightleftharpoons} \text{ est la concentration du sel}$$

KCN à l'équilibre;

$$[HCl]_{\rightleftharpoons} = \frac{0.5 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3}} = 0.05 M$$

On a d'après l'électroneutralité de la solution :

$$[CN^-] + [Cl^-] = [K^+] \Rightarrow [CN^-] = [K^+] - [Cl^-] = 0.09 - 0.05 = 0.04 M$$

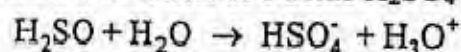
L'application de la relation de la conservation de la matière :

$$0.09 = [HCN] + [CN^-] \Rightarrow [HCN] = 0.09 - 0.04 = 0.05 M.$$

2- Les concentrations de CN^- et de HCN sont proches, on a donc une solution tampon.
 $pK_a = 9.097$.

$$pH = pK_a + \log \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 9.1 + \log \frac{0.04}{0.05} = 9.2.$$

33-1- L'équilibre de la première dissociation de l'acide H_2SO_4 est :



l'équilibre de la second dissociation est : $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

2- $C.M \Rightarrow C = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$

$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

l'électroneutralité de la solution nous permet d'écrire : $[\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

3- à l'équilibre on a : $[\text{HSO}_4^-] = 5[\text{SO}_4^{2-}]$

on a
$$K_a = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{5 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 5K_a$$

$$\text{pH} = -\log K_a = 1.301.$$

On a

$$\begin{cases} C = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 6[\text{SO}_4^{2-}] \\ [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \end{cases} \Rightarrow 7[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{7} = 7.143 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$C = 0.0429 \text{M}.$$

34-1- L'équilibre de dissociation est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (1)

2-
$$K_{a1} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

si C_0 est la concentration en acide $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ on a :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]_{\text{eq}} = C_0 - C_0\alpha$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]_{\text{eq}} = C_0\alpha$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C_0\alpha$$

$$K_{a1} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{C_0(1-\alpha)} = \frac{C_0 \alpha^2}{1-\alpha}$$

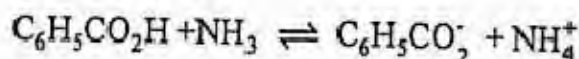
$$C_0 = 1 \text{M}; K_a = 10^{-4.8} = 1.585 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{K_a}{C_0} < 10^{-2} \Rightarrow \text{l'acide est faiblement dissocié} \Rightarrow 1-\alpha \approx 1$$

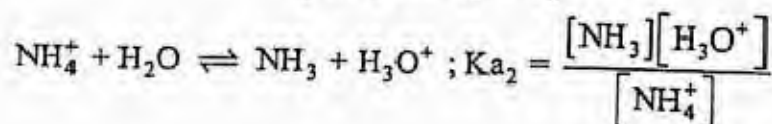
$$\Rightarrow K_{a1} = C_0 \alpha^2 \Rightarrow K_{a1} = C_0 \alpha^2 \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} = \sqrt{1.585 \cdot 10^{-5}} = 3.98 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.4.$$

3-



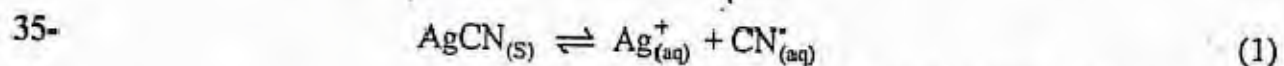
$$K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}][\text{NH}_3]}$$



$$\begin{cases} [H_3O^+] = K_{a1} \cdot \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} \\ [H_3O^+] = K_{a2} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} [C_6H_5COOH] = [NH_3] \\ [C_6H_5COO_2^-] = [NH_4^+] \end{cases} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) \text{ et } pK_{a2} = 14 - 4.8 = 9.2.$$

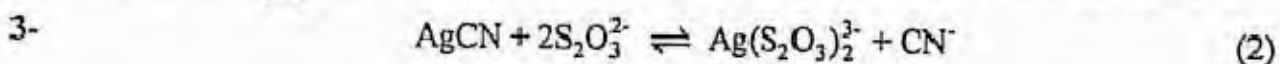
$$5- \quad K = \frac{[C_6H_5CO_2^-][NH_4^+][HO_3^+]}{[C_6H_5COH][NH_3][HO_3^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4.8}}{10^{-9.2}} = 10^{4.4}$$



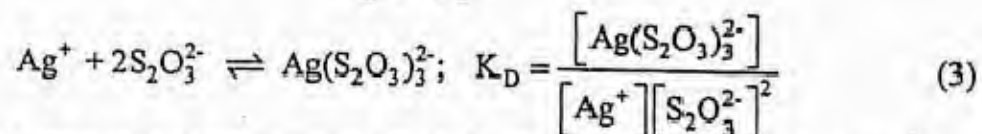
$$1- \quad K_s = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-14}} = 1.265 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

2- $KS = S(S+C) = S^2 + SC$ or S est très faible \Rightarrow on peut négliger S^2 devant C ;

$$SC = K_s \Rightarrow S = \sqrt{\frac{K_s}{C}} = 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{ la solubilité diminue par effet de l'ion commun.}$$



$$K = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}][CN^-]}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$



En multipliant le numérateur et le dénominateur par $[Ag^+]$ on fait apparaître la relation :

$$K = K_s \cdot K_D \Rightarrow K_D = \frac{K}{K_s} = \frac{5.2 \cdot 10^3}{1.6 \cdot 10^{-14}} = 3.25 \cdot 10^{17}$$

K_D est très élevée \Rightarrow la réaction de complexation est pratiquement totale, on peut négliger la concentration en ions Ag^+ non réagi devant celle du complexe formé et poser que :

$$[CN^-] = [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

On cherche la solubilité S de $AgCN$, c'est-à-dire la quantité moléculaire de $AgCN$ solide qui se dissout dans un litre de solution.

$$\text{On a :} \quad [CN^-] = S \approx [Ag(S_2O_3)_2^{3-}]$$

Puis que la formation d'un ion complexe nécessite deux ions $S_2O_3^{2-}$, à l'équilibre la relation devient :

$$K = \frac{S^2}{(0.05 - 2S)^2} \Rightarrow S = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$$

36-1- Considérons l'équilibre hétérogène : $AgCH_3CO_2_{(s)} \rightleftharpoons Ag_{(aq)}^+ + CH_3COO_{(aq)}^-$

$$S = [Ag^+] = [CH_3COOH] + [CHCO_2^-]$$

$$K_s = [Ag^+][CH_3COO^-] = S^2 = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La fraction dissoute en solution vaut : $\frac{4.47 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} \cdot 100$

$$\% \text{ de sel dissout} = 44.7$$

2- En présence des bases CH_3COO^- et NH_3 , la solution demeure basique. Les formes acides CH_3COOH et NH_4^+ ne seront pas prises en compte. A l'instant où le précipité est juste redissous : $[CH_3COO^-] = [Ag(NH_3)_2^+] + [Ag^+] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] = 0.1 - [Ag^+]$

La quantité d'ammoniac introduite est : $x = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+]$

$$\text{Avec } K_s = [Ag^+][CH_3COO^-] \text{ et } K_D = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \Rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{K_D \cdot [Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+]}}$$

Le calcul donne $[Ag^+] = 0.02 \text{ M}$ $[NH_3] = 0.0005 \text{ M}$ $[Ag(NH_3)_2^+] = 0.08 \text{ M}$
 $x = 0.16 \text{ M}$.

$$37- \text{ Soient les équilibres : } HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+; K_{a1} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = 10^{-4} \quad (1)$$

$$HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+; K_{a2} = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[HB]} = 10^{-6} \quad (2)$$

1- Soit l'équilibre :

$$A^- + HB \rightleftharpoons B^- + HA$$

$$K = \frac{[B^-][HA]}{[A^-][HB]} = \frac{[A^-][HA][H_3O^+]}{[A^-][HB][H_3O^+]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2}$$

2- On a :

$$[A^-]_{\rightleftharpoons} = [B^-]_{\rightleftharpoons} = 10^{-2} - x; [HA]_{\rightleftharpoons} = [HB]_{\rightleftharpoons} = x$$

$$K = \frac{x^2}{(10^{-2} - x)^2} \Rightarrow x^2 = K(10^{-2} - x)^2$$

soit :

$$x^2(1 - K) + 2 \cdot 10^{-4} x - 10^{-6} = 0; x = 9.04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[A^-] = [HB] = 9.09 \cdot 10^{-3} \text{ M}; [B^-] = [HA] = 9.09 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

3- On peut le calculer à partir de l'équilibre (1) ou (2). On trouve $[H_3O^+] = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 5$.

4-

$$[A^-] = [HB] = x \text{ et } [B^-] = [HA] = 10^{-2} - x$$

A l'équilibre

$$\frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-2} - x}{x} = 10^{-1}$$

On a

$$10^{-6} = 10^{-1} \cdot [H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} = 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5$$

38-1-

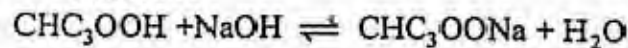
CH_3COOH est un acide faible, son pH est donné par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log c) \Rightarrow \text{p}K_a = 2\text{pH} + \log c \text{ et } K_a = 10^{-(2\text{pH} - \log c)}$$

on trouve

$$c = \frac{0.6.1}{100.10^3.60} = 0.1M \text{ et } K_a = 10^{-4.74} = 1.82.10^{-5}.$$

2-



$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 0.01M; [\text{NaOH}]_i = 0.075M; [\text{CH}_3\text{COONa}] = 2.5.10^{-3}M$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 0.01 - 0.0075 = 2.5.10^{-3}M \text{ et } [\text{CH}_3\text{COONa}]_{\text{eq}} = 2.5.10^{-3}M$$

On a :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{V_1 c_1}{V_0 c_0 - V_1 c_1} \right) = 4.45 + \log \left(\frac{75.0.1}{100.0.1 - 75.0.1} \right) = 5.23$$

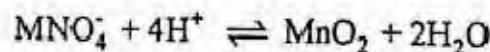
3- Les concentrations initiales de tous les constituants étant égales à 0.01 M.

Au point d'équivalence, tout l'acide CH_3COOH s'est transformé en base CH_3COO^- et le pH

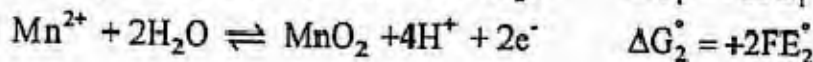
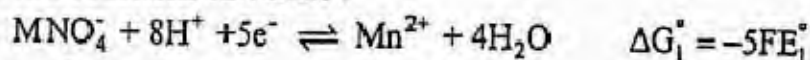
est alors celui d'une base faible. $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pK}_a + \log c_1)$

$$c_0 = \frac{0.01}{200.10^{-3}} = 0.05M \text{ et } \text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(4.75 - 1.301) = 8.72.$$

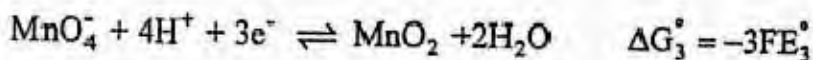
39- Soit la réaction :



D'autre part on a les demi-réactions suivantes :



L'équation bilan est :



$$\Rightarrow -5FE_1^\circ + 2FE_2^\circ = -3FE_3^\circ \Rightarrow E_3^\circ = \frac{5E_1^\circ - 2E_2^\circ}{3}$$

$$E_3^\circ = E_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)}^\circ = 1.696 \text{ V}$$

40-1- On a $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5}) = f(t)$ est une droite donc la réaction est du premier ordre.

$$\text{On a : } T_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \Rightarrow K = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0.0866 \text{ s}^{-1}$$

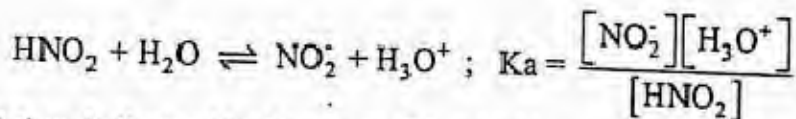
La réaction étant d'ordre 1 $\Rightarrow T_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale.

$$2- \text{ A } T_2 = 90^\circ\text{C} = 363 \text{ }^\circ\text{K}; \quad K_2 = \frac{\ln 2}{9.60} = 1.284.10^{-3} \text{ S}^{-1}$$

$$\begin{cases} K_1 = Ae^{-\frac{E_A}{RT_1}} \\ K_2 = Ae^{-\frac{E_A}{RT_2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = e^{-\frac{E_A}{T_1} + \frac{E_A}{T_2}} \Rightarrow \ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$E_A = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} = 104.93 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

41- L'équilibre de dissociation dans l'eau de l'acide HNO_2 est :



L'équilibre de dissociation de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

On a d'après la relation de la conservation de la matière :

$c_1 = [\text{Cl}^-]$ car HCl est un acide fort ; c_1 étant la concentration initiale en acide HCl.

$$c_2 = [\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} + [\text{HNO}_2]_{\text{eq}}$$

La solution est électriquement neutre : $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

La solution est acide $\Rightarrow [\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$; on aura :

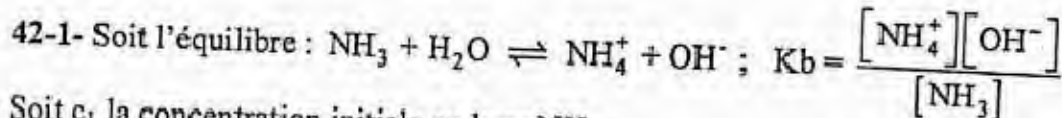
$$[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] - c_1 \text{ et } [\text{HNO}_2] = c_1 + c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-]} = K_a \frac{(c_1 + c_2) - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] - c_1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+](K_a - c_1) - K_a(c_1 + c_2) = 0$$

$$c_1 = \frac{50.005}{150} = 0.0167 \text{ M} ; c_2 = \frac{0.5.100}{150} = 0.333 \text{ M} ;$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.0236 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1.63.$$



Soit c_1 la concentration initiale en base NH_3 ;

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = 0.01 - 0.1\alpha ; [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 0.1\alpha$$

$$K_b = \frac{(0.1\alpha)^2}{0.1(1-\alpha)} = \frac{0.1\alpha^2}{1-\alpha}$$

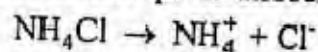
Comme NH_3 est une base faible, on peut négliger α devant, on aura :

$$K_b = 0.1\alpha^2 \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{0.1}} = \sqrt{\frac{1.9 \cdot 10^{-5}}{0.1}} = 0.013784.$$

2- Après dilution de la solution de NH_3 par l'ajout du sel NH_4Cl qui se dissocie complètement, la concentration de NH_3 devient :

$$[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \frac{c_1}{2}(1-\alpha') ; [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = \frac{c_1}{2}\alpha' + \frac{c}{2} ; [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = \frac{c_1\alpha'}{2}$$

c est la concentration de NH_4Cl initiale qui se dissocie complètement selon la réaction :



On remplace dans K_b les expressions des différentes concentrations trouvées :

$$K_b = \frac{\left(\frac{c_1}{2}\alpha' + \frac{c}{2}\right)\left(\frac{c_1}{2}\alpha'\right)}{\frac{c_1}{2}(1-\alpha')} = \frac{c_1\alpha'^2 + c\alpha'}{2(1-\alpha')} \Rightarrow \frac{c_1}{2}\alpha'^2 + \alpha'\left(\frac{c}{2} + K_b\right) - K_b = 0$$

On trouve : $\alpha' = 0.00181$.

43-1- Soient les équilibres : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; $\text{KF} \rightarrow \text{K}^+ + \text{F}^-$

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$$

C.M : $c_1 + c_2 = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$

c_1 et c_2 réfèrent, respectivement, aux concentrations initiales de HF et KF.

E.N.S : $[\text{F}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{K}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$

On néglige $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ devant c_1 et c_2 on obtient :

$$[\text{F}^-] = [\text{K}^+] = c_2 \text{ et } [\text{HF}] = c_1$$

On remplace les concentrations à l'équilibre trouvées pour HF et F⁻ dans K_a et on obtient :

$$K_a = \frac{c_2}{c_1} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou encore } \text{pH} - \text{p}K_a = \log \frac{c_2}{c_1} = -0.2$$

On résout le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 10^{-0.2} = 0.63 \\ [\text{F}^-] + [\text{HF}] = 0.3 \end{cases} \Rightarrow [\text{HF}] = 0.18 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{F}^-] = 0.12 \text{ mol.L}^{-1}$$

2- On a : $\text{HF} + \text{OH}^- \rightarrow \text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$

On calcul les concentrations à l'équilibre de HF et F⁻ après ajout de la base KOH :

$$[\text{HF}]_{\text{eq}} = c_1 - c_b \text{ et } [\text{F}^-] = c_b$$

On pose $c_b = x$ et on calcul x .

$$\text{pH} - \text{p}K_a = -0.2 = \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 0.63 = \frac{x}{0.3-x}$$

On trouve : $[\text{F}^-] = [\text{OH}^-] = x = 0.12 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow m(\text{KOH}) = \frac{0.12 \cdot 200}{1000} \cdot 56.1 = 1.3464 \text{ g}$

3- On a : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$

Si l'on ajoutait le double de la masse du potasse :

$$[\text{F}^-] = 0.24 \text{ M et } [\text{HF}] = 0.3 - 0.24 = 0.06 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3.2 + \log \frac{0.24}{0.06} = 3.802$$

44- $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Lorsque OH⁻ sont introduit dans la solution on aura :



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Si c_b est la concentration initiale en base forte on a :

$$\text{pH} = 14 + \log c_b \Rightarrow c_b = 10^{\text{pH}-14} = 10^{13-14} = 10^{-1} \text{ M}$$

La concentration initiale, c_a , en acide HA est calculée à partir des données de point

d'équivalence :

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000} \Rightarrow c_a \cdot 20 = c_b \cdot 10 \Rightarrow c_a = \frac{0.1 \cdot 10}{20} = 0.05 \text{ M}$$

HA est un acide faible, son pH est donné par : $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa} - \log c_a) \Rightarrow 2\text{pH} + \log c_a = \text{pKa}$

$$\text{pKa} = 8 + \log 0.05 = 6.7 \Rightarrow \text{Ka} = 10^{-6.7} = 2.10^{-7}$$

45-1- Soient $c_1 = [\text{HA}_1]_i$ et $c_2 = [\text{HA}_2]_i$: concentrations initiales, respectivement, en acide HA_1 et HA_2 .

On a $\frac{K_1}{c_1} \leq 10^{-2} \Rightarrow$ on peut négliger $[\text{A}_1^-]$ devant $[\text{HA}_1]$ (acide faiblement dissocié) ;

$\frac{K_2}{c_2} \leq 10^{-2}$ on peut négliger $[\text{A}_2^-]$ devant $[\text{HA}_2]$ (acide faiblement dissocié), on aura :

$c_1 = [\text{HA}_1]_{\text{eq}}$ et $c_2 = [\text{HA}_2]_{\text{eq}}$ (après application de la relation de conservation de matière pour chacun des acides HA_1 et HA_2).

E.N.S :

$$[\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La solution est acide :

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

On a :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_1^-]}{[\text{HA}_1]} \Rightarrow [\text{A}_1^-] = \frac{K_1 \cdot c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

De même on a :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}_2^-]}{[\text{HA}_2]} \Rightarrow [\text{A}_2^-] = \frac{K_2 \cdot c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\frac{K_1 \cdot c_1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_2 \cdot c_2}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ ou encore } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2$$

Soit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2} = 3.63$$

Calculons les pH de chacune des solutions avant le mélange :

Pour l'acide HA_1 on aura :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_1 - \log c_1) = \frac{1}{2}(5 - \log 0.01) = 3.5 ;$$

Pour l'acide HA_2 on aura :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa}_2 - \log c_2) = \frac{1}{2}(6 - \log 0.01) = 4$$

On a donc :

$$3.5 < \text{pH du mélange} < 4$$

2- Calculons de même les coefficients d'ionisation de chacun des acides avant et après le mélange :

Avant le mélange, on a pour l'acide HA_1 : $\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{c_1}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-3}} = 0.032 ;$

Pour l'acide HA_2 :

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{c_2}} = \sqrt{\frac{10^{-6}}{10^{-2}}} = \sqrt{10^{-4}} = 0.01$$

Après le mélange :

Soient c et c' les concentrations relatives, respectivement, à chacun des acides HA_1 et HA_2 après le mélange. α_1 et α_2 désignent, respectivement, les coefficients d'ionisation des acides HA_1 et HA_2 .

$$\text{On a : } \alpha_1 = \frac{[A_1^-]}{c_1} = \frac{[A_1^-]}{[A_1^-] + [HA_1]} = \frac{[A_1^-]}{[A_1^-] + \frac{[A_1^-] \cdot [H_3O^+]}{K_1}}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{K_1 + [H_3O^+]} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{K_2 + [H_3O^+]}$$

On a :

$$[H_3O^+] = 2.34 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \alpha_1 = \frac{10^{-5}}{10^{-5} + 2.34 \cdot 10^{-4}} = 4.1 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \alpha_2 = \frac{10^{-6}}{10^{-6} + 2.34 \cdot 10^{-4}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$$

On obtient :

$$\alpha_1 > \alpha_1 \quad \text{et} \quad \alpha_2 < \alpha_2.$$

46- On considère l'équilibre hétérogène : $CaSO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca_{(aq)}^{2+} + SO_{4(aq)}^{2-}$

1- Les concentrations molaires de Ca^{2+} et SO_4^{2-} sont :

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{136} = 0.00368 \text{ M}$$

2-

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 0.00001354 < K_s.$$

3- Lorsqu'on ajoute 1 litre d'eau pure, les concentrations seront divisées par 2.

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.84 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

47-1- Soit l'équilibre hétérogène : $Fe(OH)_{2(s)} \rightleftharpoons Fe_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^-$

$$\text{On a : } K_s = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 5.83 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{On a : } [OH^-] = 2S \Rightarrow [OH^-] = 2S = 1.17 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1.17 \cdot 10^{-5}} = 8.55 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = 9.1.$$

2- Calculons la solubilité du sel $Fe(OH)_2$ à $\text{pH} = 10$.

$$\text{On a : } [Fe^{2+}] = \frac{K_s}{[OH^-]^2} \quad \text{et} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4} \text{ M}$$

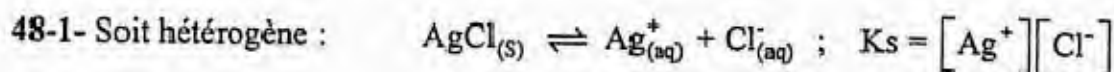
$$[Fe^{2+}] = \frac{7.94 \cdot 10^{-16}}{10^{-8}} = 7.94 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

3- On a $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

$$[OH^-]^2 = \frac{K_s}{[Fe^{2+}]} = \frac{7.94 \cdot 10^{-16}}{5 \cdot 10^{-2}} = 1.59 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 1.26 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{1.26 \cdot 10^{-7}} = 7.94 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

A pH = 7.1 débute la précipitation.



$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-9.75}} = 1.33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Lorsqu'on ajoute une solution de NaCl de concentration c, la solubilité devienne :

$$[Cl^-] = S+c ; [Ag^+] = S$$

$$K_s = S(S+c) = S^2 + Sc$$

On néglige S^2 devant Sc du fait de la faible valeur de S^2 , on aura :

$$K_s = Sc \Rightarrow S = \frac{K_s}{c} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-3}} = 10^{-6.75} = 1.78 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

2- Calculons la nouvelle concentration de c : $c = \frac{100 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{(100+90)} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$pH = -\log c = -\log 5 \cdot 10^{-3} = 2.301$$

Calculons la masse du précipité formé :

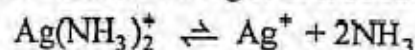
$$S = \frac{K_s}{c} = \frac{10^{-9.75}}{5 \cdot 10^{-3}} = 3.55 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

On peut donc considérer que la totalité de AgCl initialement en solution a précipité.

$$n_{AgCl} = \frac{1.33 \cdot 10^{-5} \cdot 900}{1000} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mole}$$

$$m_{AgCl} = n_{AgCl} \cdot M_{AgCl} = 1.2 \cdot 10^{-5} \cdot 143.4 = 1.72 \text{ mg}$$

3- Soit V le volume de NH_3 ajouté à la solution de AgCl et il se forme l'équilibre :



avec

$$K_D = \frac{[NH_3]^2 [Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 10^{-7.2} \quad (1)$$

On a d'autre part :

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-9.75} \quad (2)$$

$$[Cl^-] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1+V} \quad (3)$$

L'électroneutralité de la solution : $[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-] = \frac{0.05}{1+V}$ (4)

La conservation de matière sur NH_3 :

De (2) et (3) : $[NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = \frac{0.05V}{1+V}$ (5)

Le complexe étant très stable, on émet l'hypothèse :

$$[Ag(NH_3)_2^+] \gg [Ag^+]_{reste} \Rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] = \frac{0.05V}{1+V}$$

(4) et (5) : $[NH_3] = \frac{0.05V}{1+V} - \frac{2 \cdot 0.05}{1+V} = \frac{0.05V - 0.1}{1+V}$

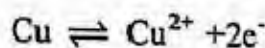
$$K_D = \frac{K_s \cdot \left(\frac{0.05V-0.1}{1+V}\right)^2}{\frac{0.05}{1+V}} = \frac{K_s(0.05V-0.1)^2}{0.05}$$

$$V = 20.84 \text{ mL.}$$

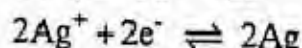
Vérification

$$[Ag^+] = 7.76 \cdot 10^{-8} \text{ M} ; [Ag(NH_3)_2^+] = 2.29 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ donc } [Ag^+] \ll [Ag(NH_3)_2^+].$$

49-1- À l'anode, on a réaction doxydation :



À la cathode, on a réaction de réduction :



Le schéma de la pile est donné dans le cours.

La réaction bilan est :



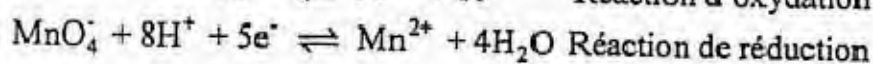
L'application de la loi de Nernst conduit à : $\Delta E = \text{f.e.m.} = \Delta E^\circ + \log \frac{[Ag^+]^2}{[Cu^{2+}]}$

Les conditions standard sont : $[Ag^+] = [Cu^{2+}] = 1 \text{ M} \Rightarrow \text{f.e.m.} = \Delta E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ$

$$E_a^\circ = E_{Cu^{2+}/Cu}^\circ = 0.34 \text{ V} \text{ et } E_c^\circ = E_{Ag^+/Ag}^\circ = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{f.e.m.} = 0.80 - 0.34 = 0.46 \text{ V.}$$

2-



Remarque : Aucun des éléments que constituent les électrodes n'est métallique, on introduit un fil de platine dans les solutions pour conduire le courant.

$$E_a = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + \frac{0.06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

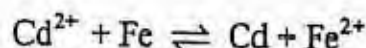
$$E_c = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$\text{f.e.m.} = E_c - E_a = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ = 0.73 \text{ V.}$$

Les conditions standard :

$$[MnO_4^-] = [H^+] = [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 1 \text{ M.}$$

50-



On a :

$$E_{Fe^{2+}/Fe}^\circ = -0.44 \text{ V} ; E_{Cd^{2+}/Cd}^\circ = -0.40 \text{ V} \Rightarrow E_{Cd^{2+}/Cd}^\circ > E_{Fe^{2+}/Fe}^\circ$$

Comme

$$[Fe^{2+}] = 1 \text{ M} \Rightarrow E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^\circ + \frac{0.06}{2} \log [Fe^{2+}] = E_{Fe^{2+}/Fe}^\circ$$

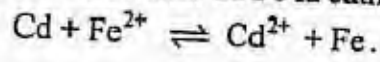
Pour que la pile fonctionne en sens inverse, il faut que :

$$E_{Cd^{2+}/Cd} < E_{Fe^{2+}/Fe} = E_{Fe^{2+}/Fe}^\circ = -0.44 \text{ V}$$

Soit : $E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log[\text{Cd}^{2+}] < -0.44 = -0.44 + 0.03 \log[\text{Cd}^{2+}] < -0.44$

$$\log[\text{Cd}^{2+}] < \frac{-0.04}{0.03} \Rightarrow [\text{Cd}^{2+}] < 0.05 \text{ M}$$

L'électrode du Cd devienne l'anode et celui du Fe la cathode et il se produira la réaction :





ETUSUP.com

Programmmation
Cours
Electricité
Physique
Résumés
Analyse
Livres
Exercices
Contrôles Continus
Langues MTU
Thermodynamique
Multimedia
Divers
Economie Travaux Dirigés
Chimie Organique
Informatique
Optique
Diapo
Chimie
Algèbre
Corrigés
Mathématiques
Mécanique Travaux Pratiques
Droit

et encore plus..