

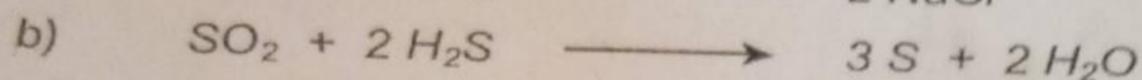
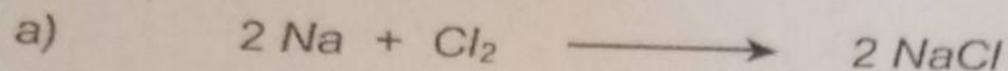
=====

**DEVOIR EQUILIBRE CHIMIQUE : SESSION MPC1**

**Durée : 2 Heures**

**Exercice 1**

Déterminez l'oxydant et le réducteur dans les oxydoréductions suivantes :



**Exercice 2**

On considère la pile dont les deux compartiments sont formés :

- d'une solution contenant des ions fer II dans laquelle plonge une lame de fer ;
- d'une électrode de platine plongeant dans une solution acide contenant les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . Les concentrations molaires, au début du fonctionnement, sont les suivantes :

- Compartiment 1 :  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,010 \text{ mol/L}$
- Compartiment 2 :  $[\text{Cr}_2\text{O}_7] = [\text{Cr}^{3+}] = 0,10 \text{ mol/L}$  ;  $\text{pH} = 1$

Un voltmètre mis aux bornes de cette pile indique une différence de potentiels positive de 1,7V entre l'électrode de platine et l'électrode de fer (reliée à la borne COM du voltmètre).

- 1) Faites un schéma de cette pile et indiquez ses polarités
- 2) Lorsque la pile débite, indiquez le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur
- 3) Ecrivez alors les réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions.
- 4) Calculez le potentiel pris par l'électrode de platine
- 5) Quel est le potentiel de l'électrode de fer ? Calculez le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$

Données à 298 K :  $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$

**Exercice 3**

Calculer le pH d'une solution contenant  $\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH } 10^{-1} \text{ M}$ . Comparer au pH d'une solution de  $\text{HCl } 10^{-3} \text{ M}$ , puis à celui d'une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH } 10^{-1} \text{ M}$ . Conclure.

$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

**Exercice 4**

Calculer le pH de solutions suivantes

- 1)  $\text{NH}_3 \ 10^{-1} \text{ M} + \text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$
- 2)  $\text{NH}_3 \ 10^{-1} \text{ M} + \text{HCl } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
- 3)  $\text{CH}_3\text{COOH } 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} + \text{NaOH } 10^{-2} \text{ M}$
- 4)  $\text{NaOH } 10^{-8} \text{ M}$

On donne  $(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) \text{ pK}_a = 9,2$  et  $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) \text{ pK}_a = 4,8$

*Unité de Formation et de Recherche en Sciences  
et Technologies (UFR/ST)*

=====

*MPCI (LIS2) – Session normale*

**Epreuve d'équilibres chimiques**

*Durée : 2 heures*

**Exercice 1 : (7 pts)**

Soit S une solution de phénol à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Calculer le pH de la solution S.

A divers prélèvements successifs de 500 mL de la solution S sont effectués des ajouts de soude solide.

2) Calculer le pH de la solution obtenue dans les quatre cas suivants :

a) Ajout de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol de soude ; b) Ajout de  $2,8 \cdot 10^{-2}$  mol de soude

c) Ajout de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol de soude ; d) Ajout de 0,1 mol de soude

3) Consigner les résultats obtenus dans un tableau récapitulatif (nombre de mole de NaOH ajouté, pH et x, x étant le rapport de la quantité de soude ajoutée à la quantité de matière initiale de phénol).

Tracer l'allure de la courbe de titrage  $\text{pH} = f(x)$  de la solution S par la soude.

**Donnée :  $\text{pK}_A (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-) = 9,9$**

**Exercice 2 : (7 pts)**

A/ On considère une solution aqueuse qui contient des ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à des concentrations initiales respectivement égales à 0,1 mol/L. On ajoute progressivement et sans variation de volume,  $\text{Pb}^{2+}$  à cette solution.

1) Indiquer l'anion qui précipite le premier.

2) Déterminer les concentrations  $[\text{F}^-]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$  lorsque la moitié des ions iodures ( $\text{I}^-$ ) est précipitée sous forme  $\text{PbI}_2$ .

**Données :  $\text{pK}_s (\text{PbF}_2, \text{solide}) = 7,44$  ;  $\text{pK}_s (\text{PbI}_2, \text{solide}) = 7,86$  ;  $\text{pK}_s (\text{PbSO}_4, \text{solide}) = 8$**

**B/** Le chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est un sel peu soluble. Calculer sa solubilité :

1) dans l'eau pure

2) en milieu tamponné de  $\text{pH} = 5$ .

**Données :**  $\text{pK}_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$

La première acidité de l'acide chromique  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  peut être considérée comme forte ; pour la seconde :  $\text{pK}_A (\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}) = 6,5$ .

**Exercice 3 : (6 pts)**

1) Observe-t-on une réaction, si oui laquelle,

Si l'on plonge

a- une lame de zinc dans une solution de chlorure de fer  $\text{FeCl}_2$  ?

b- une lame d'aluminium dans une solution de sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  ?

2) On considère la pile symbolisée par:  $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} (0,1\text{M}) // \text{Fe}^{2+} (0,1 \text{M}) / \text{Fe}$

a- Calculer le potentiel de chaque électrode.

b- Indiquer l'anode, la cathode et donner les demi réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu dans chacune de ces électrodes. Calculer la f.é.m. de la pile en question.

3) Ecrire l'équation de la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

**Données :**  $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = -0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ V}$ .

*Unité de Formation et de Recherche en Sciences  
et Technologies (UFR/ST)*

=====

*SVT (LIS2) – Session de rattrapage*

**Epreuve d'équilibres chimiques**

*Durée : 2 heures*

**Exercice 1 :** (6 pts)

On considère une solution aqueuse A d'acide chlorhydrique HCl ( $C_a = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et une solution aqueuse B d'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $C_b = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- 1) Calculer le pH des solutions A et B ?
- 2) Calculer le pH des mélanges suivants :
  - a- 50 ml de A (HCl) + 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .
  - b- 50 mL de A (HCl) + 50 mL de B ( $\text{NH}_3$ ).
  - c- 25 mL de A (HCl) + 75 mL de B ( $\text{NH}_3$ )

On donne  $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

**Exercice 2 :** (8 pts)

A/ La solubilité de l'iodate de cuivre  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$  dans l'eau, à 298 K, est égale à  $3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

- 1- Calculer le produit de solubilité de ce sel à 298 K.
- 2- Calculer la solubilité de l'iodate de cuivre, à 298 K, dans une solution d'iodate de sodium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

B/ On considère une solution saturée de l'hydroxyde de cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , solide).

- 1- Ecrire la réaction de dissociation dans l'eau, de cet hydroxyde.
- 2- Le pH de cette solution étant égal à 7,4, déterminer le produit de solubilité ( $K_s$ ) et  $\text{pK}_s$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  solide.
- 3- On ajoute, sans variation de volume, NaOH à cette solution jusqu'à ce que son pH devienne égal à 10. Calculer la solubilité S de ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , solide ) dans ces conditions.

**Exercice 3 ; (6 pts)**

1) Déterminer le nombre d'oxydation n.o. de l'élément souligné dans chaque formule, sans établir explicitement la structure de Lewis de la molécule ou l'ion.

a-  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ; b-  $\text{HA}\underline{\text{S}}\text{O}_4^{2-}$  ; c-  $\text{H}\underline{\text{C}}\text{IO}_4$

2) Ecrire la demi-équation caractéristique du couple  $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$  en milieu acide et en milieu basique.

3) Ecrire les demi-équations caractéristiques des couples  $\text{H}_5\text{IO}_6/\text{IO}_3^-$  ;  $\text{IO}_3^-/\text{I}_2$ , en milieu acide.

Devoir de chimie  
Durée = 2H

Questions de cours

Déterminer le nombre d'oxydation des espèces chimiques suivantes et indiquer, le cas échéant dans quel couple redox ces espèces interviennent.

- $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^+$  (nombre d'oxydation de Cu)
- $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  (nombre d'oxydation de Cr)
- $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (nombre d'oxydation de Mn)
- $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}^-$  (nombre d'oxydation de Cl)
- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  (nombre d'oxydation de O)
- $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Br}_2$  (nombre d'oxydation de Br)
- $\text{LiH}$ ,  $\text{H}_2$  (nombre d'oxydation de H)

Exercice 1

On place un barreau de zinc dans une solution de nitrate de plomb ( $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à  $25^\circ\text{C}$ . Après quelques instants, un dépôt sombre se forme à la surface du zinc. On souhaite expliquer ce phénomène à l'aide d'une transformation redox.

- Quelles sont les deux couples redox qui entrent en jeu dans cette transformation ? Indiquer les équilibres redox associés.
  - Donner l'expression du potentiel d'équilibre associé à chaque couple
  - Connaissant la valeur du potentiel standard de chaque couple, prévoir qualitativement le sens d'évolution de la transformation
  - Donner l'équation bilan global de la transformation envisagée et en calculée la constante d'équilibre. Conclure
- Données :  $E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.13 \text{ V}$

Exercice 2

Quel volume de KOH  $0,18 \text{ M}$  doit on ajouter à  $140 \text{ ml}$  de KOH  $1,05 \text{ M}$  afin que la solution résultante présente la même molarité en ions hydroxydes qu'une solution de  $34 \text{ g}$  de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  par litre ? Données:  $M (\text{K}) = 39$  ;  $M (\text{O}) = 16$  ;  $M (\text{Ba}) = 137$  ;  $M (\text{H}) = 1$

Exercice 3

On prépare le sulfure de cuivre ( $\text{CuS}$ ) de façon industrielle en faisant passer du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) à travers  $20 \text{ ml}$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) ( $\text{CuSO}_4$ ) de concentration inconnue. Le sulfure de cuivre  $\text{CuS}$  précipite. On filtre la solution pour déplacer l'équilibre vers la droite. Le filtrat est dilué à  $250 \text{ ml}$  dans un flacon jaugé. Il faut  $6 \text{ ml}$  de  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ M}$  pour neutraliser un échantillon de  $25 \text{ ml}$  du flacon jaugé. Quelle est la concentration de la solution de cuivre (II) en considérant que la réaction est complète. Ecrivez toutes les réactions chimiques.

Exercice 4

$2,5 \text{ g}$  d'un acier contenant  $0,9\%$  de Mn(II) sont analysés. Le Mn (II) est oxydé en  $\text{KMnO}_4$ . Après réduction du  $\text{KMnO}_4$  par  $25 \text{ ml}$  d'une solution de  $\text{FeSO}_4$   $0,1 \text{ M}$ , l'excès de  $\text{FeSO}_4$  est titré en milieu acide par une solution de  $\text{KMnO}_4$ . Calculer le volume de solution de  $\text{KMnO}_4$  utilisé.

Données:  $M (\text{K}) = 39$ ;  $M (\text{Mn}) = 55$ ;  $M (\text{O}) = 16$ ;  $M (\text{Fe}) = 56$  ;  $M (\text{S}) = 32$ ;  $M (\text{Ba}) = 137$

Exercice 1Devoir de chimie des solutions

1) Ecrire les demi-équations acido-basiques des couples acido-basiques suivants  
 $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  ;  $\text{HCN}/\text{CN}^-$  ;  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  ;  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  ;  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$

2) Ecrire les formes acides (ou basiques) manquantes des couples suivants  
 $\text{H}_2\text{O}/\dots/\text{SO}_3^{2-}$  ;  $\text{HC}_2\text{O}_4^-/\dots/\text{H}_2\text{O}$  ;  $\dots/\text{HCOO}^-$

Exercice 2)Exercice 2

En solution aqueuse, à 25°C, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  participent aux couples :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{V}$ ) et  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  ( $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{V}$ )

Calculez le potentiel standard  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}$ , à 25°C, du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$

Exercice 3

Une solution aqueuse de permanganate de potassium peut oxyder l'eau oxygénée en milieu acide. Ecrire l'équation de cette réaction d'oxydoréduction sachant que les couples mis en jeu sont :



2. On utilise  $V_0 = 12\text{mL}$  de solution de permanganate de potassium de concentration  $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$  pour oxyder  $V = 20\text{mL}$  d'eau oxygénée. Déterminer la concentration  $C$  de l'eau oxygénée.

Exercice 4

a) Le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées dans une solution à  $10^{-3} \text{mol/L}$  vaut 1,82%. En déduire le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

b) A un litre de la solution précédente, on ajoute  $10^{-2}$  mole de chlorure d'ammonium solide. Que devient le pourcentage de molécules d'ammoniac protonées.

Devoir de chimie des solutionsExercice I

Calculer le pH des solutions suivantes

Exercice II

Quel volume de KOH 0,18 M doit-on ajouter à 140 ml de KOH 1,05 M afin que la solution résultante présente la même molarité en ions hydroxydes qu'une solution de 34 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  par litre ?

Exercice III

Une lame de Zn est plongée dans 100 mL d'une solution de  $\text{ZnSO}_4$  1 mol·L<sup>-1</sup> et une lame de Ag dans 100 mL d'une solution de  $\text{AgNO}_3$  1 mol·L<sup>-1</sup>.

- Schématisez cette pile. Quelles sont les électrodes négative et positive de cette pile ?
- Ecrivez les équations des demi-réactions à chaque électrode de la pile en précisant si c'est l'anode ou la cathode.
- Déterminez la tension à vide entre les deux électrodes.
- Quelle est la variation de la masse de l'électrode négative lorsqu'on mesure un dépôt de 108 mg sur la lame d'argent.

$$E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V} \quad E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,8 \text{ V}$$

Exercice IV

Schématisez les piles suivantes et calculer leur différence de potentiel:

- $\text{Pt} / \text{Cr}^{3+} (0,05) \text{ M}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (0,1 \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (2,0 \text{ M}) / \text{Fe}^{2+} (0,9 \text{ M}) / \text{Fe}^{3+} (0,015 \text{ M}) / \text{Pt}$
- $\text{Pt} / \text{Sn}^{2+} (0,02 \text{ M}), \text{Sn}^{4+} (0,08 \text{ M}) / \text{Mn}^{2+} (0,05 \text{ M}), \text{MnO}_4^- (0,1 \text{ M}), \text{H}_3\text{O}^+ (0,4 \text{ M}) / \text{Pt}$