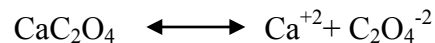


**Solution : (Exercice 1)**

1. Equation de l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium :



2. Calcul de la constante de solubilité de l'oxalate de calcium à 25°C :

$$K_s = 10^{-PK_s} = 10^{-8,6} = 2,5 \cdot 10^{-9}$$

3. Calcul de la solubilité s de l'oxalate de calcium dans l'eau pure à 25°C :

	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	=	Ca <sup>+2</sup>	+	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
E.I	Excès		0		0
E.F	Excès		s		s

$$K_s = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = S^2 \text{ donc } S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-PK_s}} = \sqrt{10^{-8,6}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

4. Il y a un effet d'ion commun (Ca<sup>+2</sup>) donc l'équilibre se déplace dans le sens de la diminution de la concentration de l'ion calcium (sens2). On observera une diminution de la solubilité de l'oxalate de calcium.

5-Calcul du volume minimal d'eau pure nécessaire pour dissoudre complètement les calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse m = 20 mg.

On calcule la quantité de matière d'oxalate de calcium.

$$\text{On a la relation : } n = m/M = 20 \cdot 10^{-3} / 128 = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Et la relation : } S = C = n/v \text{ donc } v = n/s \text{ donc } v = 1,56 \cdot 10^{-4} / 5 \cdot 10^{-5} = 3,12 \text{ L}$$

6-Calcul du volume d'eau minimal nécessaire pour dissoudre complètement les mêmes calculs rénaux d'oxalate de calcium pur de masse m =20 mg dans le cas d'une eau minérale.

	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	=	Ca <sup>+2</sup>	+	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
E.I	Excès		2,9 · 10 <sup>-4</sup>		0
E.F	Excès		2,9 · 10 <sup>-4</sup> + s		s

$$K_s = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] = (S + 2,9 \cdot 10^{-4}) \cdot S \text{ donc } S = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ car } 2,9 \cdot 10^{-4} \gg s$$

$$S = K_s / 2,9 \cdot 10^{-4} = 10^{-PK_s} / 2,9 \cdot 10^{-4} = 10^{-8,6} / 2,9 \cdot 10^{-4} = 8,66 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

$$\text{On vérifie bien que } 2,9 \cdot 10^{-4} \gg s$$

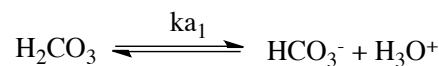
$$\text{On a la relation } n = m/M = 20 \cdot 10^{-3} / 128 = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{On a la relation : } S = C = n/v \text{ donc } v = n/s = 1,56 \cdot 10^{-4} / 8,66 \cdot 10^{-8} = 18 \text{ L}$$

**Exercice 2 :**

**Solubilité du carbonate de calcium :**

1) La solubilité S du carbonate de calcium en fonction de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (concentration en ions oxonium).



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad , \quad K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} ; K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} \quad [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} = K_s/[\text{Ca}^{2+}] \text{ donc } [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} = K_s/S$$

$$S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] ; K_s = S ( [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] )$$

$$s = [\text{CO}_3^{2-}] \left( 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \right)$$

$$K_{a1} K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ et } [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} \text{ et}$$

$$S = [\text{CO}_3^{2-}] (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1} K_{a2}) \text{ donc } S = K_s/S (1 + [\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} + [\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1} K_{a2})$$

$$\text{Donc} \quad S = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

## 2-Comment évolue la solubilité avec le pH ? Justifier

Si le pH augmente,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue et en conséquence :  $K_s$ ,  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  étant constants à température constante). Donc  $[\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2}$  diminue,  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}K_{a2}$  diminue, donc la solubilité S diminue.

## 3-Calculer la solubilité à pH = 5 et pH = 10.

à PH=5 :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} = 10^{-5}/10^{-10,3} = 2.10^5$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}K_{a2} = 10^{-10}/10^{-6,4}10^{-10,3} = 8.10^6$$

$$S = \sqrt{8,7.10^{-9}(1 + 2.10^5 + 8.10^6)} = \mathbf{0,27 \text{ mol/L.}}$$

à PH=10

$$[\text{H}_3\text{O}^+]/K_{a2} = 10^{-10}/10^{-10,3} = 2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2/K_{a1}.K_{a2} = 10^{-20}/10^{-6,4}10^{-10,3} = 5.10^{-4} \sim 0$$

$$S = \sqrt{8,7.10^{-9}(1 + 2)} = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L.}}$$

donc la solubilité est diminuée avec l'augmentation du PH

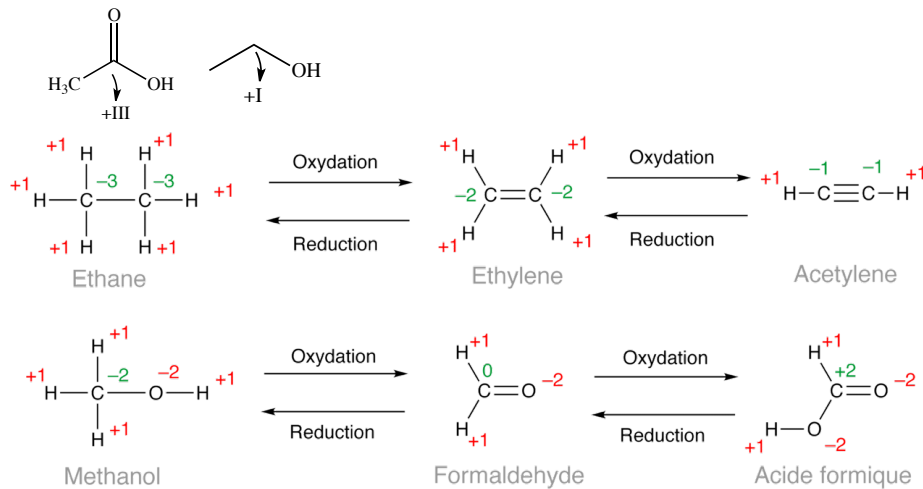
## Solution (Exercice 3) (Oxydo-Réduction)

1)

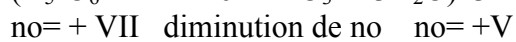
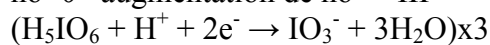
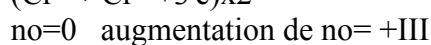
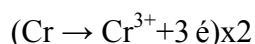
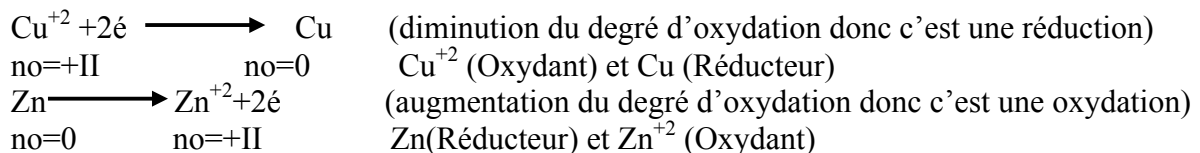
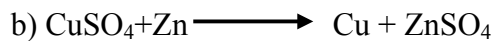
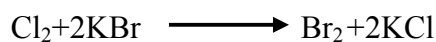
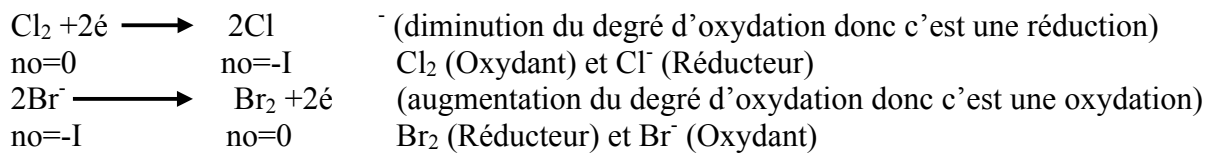
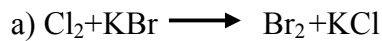
1. a) Fe est sous forme de corps simple. Donc le nombre d'oxydation est NO = 0.
2. b) P<sub>4</sub> est sous forme de corps simple. Donc le nombre d'oxydation est NO = 0.
3. c) S<sub>8</sub> est sous forme de corps simple. Donc le nombre d'oxydation est NO = 0.
4. d) Pour CH<sub>4</sub> le nombre d'oxydation est NO = +I pour H. Donc la somme des nombres d'oxydations est = 0 pour la molécule CH<sub>4</sub>  
 Donc X+4(+I) = 0 ce qui donne X = -4, donc le carbone a un NO = -IV.
5. e) pour CO<sub>2</sub> un NO = -II pour O. et x pour le carbone : donc X+2(-II) = 0 ce qui donne X = +IV donc le nombre d'oxydation pour le carbone est NO = +IV.

- 6 f)  $\text{HClO}_4$  X pour Cl donc :  $X+1+4(-2)=0$  donc  $x = +\text{VII}$  le nombre d'oxydation pour le chlore est :  $\text{NO} = +\text{VII}$ .
- 7 g) le carbone dans  $\text{CO}_3^{-2}$   $\text{NO} = -\text{II}$  pour l'oxygène O.  
donc  $X+3(-\text{II})=-2$  donc  $x = +\text{IV}$  donc  $\text{NO} (\text{C}) = +\text{IV}$
- 8 h) du phosphore dans  $\text{PO}_4^{-3}$  : le nombre d'oxydation de P est X : donc  
 $X+4(-\text{II})=-3$  donc  $X = +\text{V}$
- 9 i)  $\text{MgO}$  est un corps ionique composé d'un ion Mg et d'un ion O  
 $X+(-\text{II})=0$  donc  $X = +\text{II}$  donc  $\text{NO} (\text{Mg}) = +\text{II}$
- 10 j)  $\text{MgCl}_2$  est un corps ionique composé d'un ion Mg et de deux ions Cl.  
 $X+2(-\text{I})=0$  Donc  $X = +\text{II}$  donc  $\text{NO} (\text{Mg}) = +\text{II}$
- 11 k)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est un corps ionique composé de deux ions  $\text{Na}^+$  et d'un ion  $\text{SO}_4^{-2}$ .  
 $X+4(-\text{II})+2(+\text{I})=0$  Donc  $X = +\text{VI}$ .

II) degré d'oxydation des molécules organiques :



**Solution (Exercice 4) :**

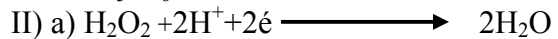


demi équation d'oxydation

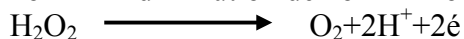
$\text{Cr}$  (Red),  $\text{Cr}^{3+}$  (Ox)

demi équation de réduction

$\text{H}_5\text{IO}_6$  (Ox),  $\text{IO}_3^-$  (Red)



no= -I      diminution de no      no= -II

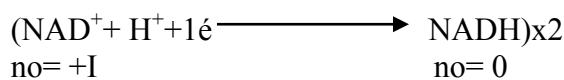
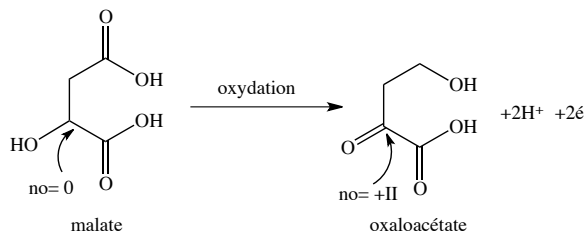


No=-I      augmentation de no=0

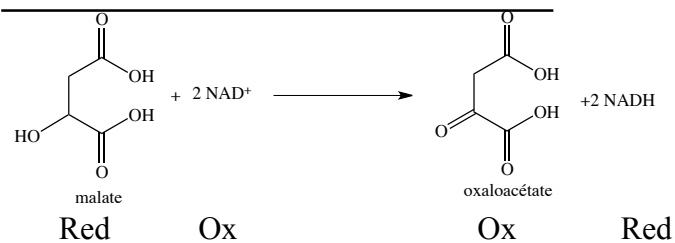
demi équation de réduction  
 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{Ox}), \text{H}_2\text{O}(\text{Red})$   
 demi équation d'oxydation  
 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{Red}), \text{O}_2(\text{Ox})$



b) Oxydation :

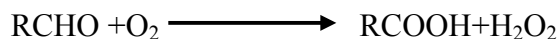


Réduction

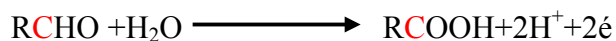


**Solution (Exercice 5) (Oxydo-Réduction) :**

1-



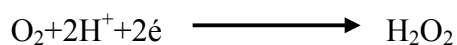
réaction globale



demi équation d'oxydation (1)

Nbre d'oxydation du carbone dans RCHO (NO= +I)

Nbre d'oxydation du carbone dans RCOOH (NO= +III), donc l'augmentation du nombre d'oxydation indique que la demi équation est une oxydation.



demi équation de réduction (2)

Nbre d'oxydation de  $\text{O}_2$  (NO= 0)

Nbre d'oxydation de l'oxygène dans  $\text{H}_2\text{O}_2$  (NO= -I), donc la diminution du nombre d'oxydation indique que la demi équation est une réduction.



réaction globale équilibré

**2-  $E^{\circ}_1(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$  à PH =7 :**

$$E_1 = E^{\circ}_1+0.06/2 \log [\text{H}^+]^2[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2] \Rightarrow E_1=E^{\circ}_1+0.06/2 (\log [\text{H}^+]^2+ \log[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2])$$

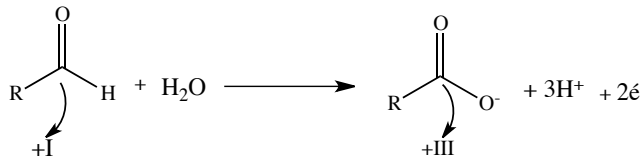
$$E_1= E^{\circ}_1+0.06/2.2 \log[\text{H}^+]+0.06/2(\log[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2])$$

$$\text{PH} = -\log [\text{H}^+] \text{ donc } \log[\text{H}^+] = -\text{PH} \text{ donc } E_1= E^{\circ}_1-0.06 \text{ PH}+0.06/2(\log[\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2])$$

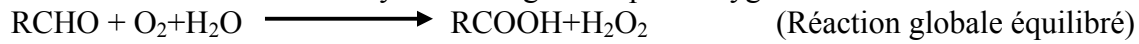
$$\text{Donc } E^{\circ}_1= E^{\circ}_1-0.06 \text{ PH} \text{ donc } E^{\circ}_1= 0.69-0.06.7= 0.27\text{v}$$

$$E^{\circ}_1=0.27\text{v}$$

3-



4-le bilan de la réaction d'oxydation du glucose par l'oxygène :



Calcul de K à l'équilibre :

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2] [\text{RCOOH}]}{[\text{RCHO}] [\text{O}_2]}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$E_2 = E_2^\circ + 0.06/2 \log \frac{[\text{RCOOH}] [\text{H}^+]^2}{[\text{RCHO}]}$$

demi équation d'oxydation

$$E_1 = E_1^\circ + 0.06/2 \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

demi équation réduction

$$E_1 = E_1^\circ - 0.06\text{PH} + 0.06/2 \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$E_1 = E_1'^\circ + 0.06/2 \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_2^\circ - E_1'^\circ + 0.06/2 (\log \frac{[\text{RCOOH}] [\text{H}^+]^2}{[\text{RCHO}]} - \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]})$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_2^\circ + 0.06 \log [\text{H}^+] - E_1'^\circ + 0.06/2 (\log \frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCHO}]} - \log \frac{[\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]})$$

$$E_2'^\circ = E_2^\circ + 0.06 \log [\text{H}^+] = E_2^\circ - 0.06\text{PH}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_2'^\circ - E_1'^\circ + 0.06/2 \log \frac{[\text{RCOOH}] [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{RCHO}] [\text{O}_2]}$$

$$E_2'^\circ =$$

$$\text{Donc } \Delta E = E_2'^\circ - E_1'^\circ + 0.03 \log K \Rightarrow \Delta E = -0.45 - 0.27 + 0.03 \log K = -0.72 + 0.03 \log K$$

à l'équilibre la pile ne débite pas donc  $\Delta E = 0$

$$\text{Donc } \Delta E = -0.72 + 0.03 \log K = 0 \Rightarrow K = 10^{24}$$

5-La valeur de K est très grande et importante, ce qui confirme que la réaction est totale, donc on peut l'utiliser dans le cas des réactions de dosage puisqu'elle est totale et n'est pas équilibré.