

EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

EXERCICE 1 : (10points)

1. la constante de dissociation de l'acide formique HCOOH est $K_a=10^{-4}$.
 - Donner la réaction de dissociation chimique.
 - Ecrire l'expression de la constante d'acidité.
 - Calculer le pH de cette solution pour une concentration de 0,1M.
 - On ajoute 9 litres d'eau pure à 01 litre de la solution 0,1M. Calculer le nouveau pH.
 - A 01 litre de la solution 0,1M en HCOOH on ajoute de l'acide chlorhydrique telle que $[HCl] = 10^{-2}M$ (on néglige la variation du volume). Calculer le pH du mélange.
2. On effectue la neutralisation de 100ml de la solution 0,1M en HCOOH par une solution de NaOH 0,1M
 - Calculer le pH de la solution pour des valeurs de X égale à 0 ; 0,5 ; 1 et supérieure à 1. X : le degré d'avancement de la réaction
 - Représenter la courbe de neutralisation correspondante. $pH = f(V_{NaOH})$ ou $pH = f(X)$
 - Au voisinage du point de demi neutralisation, la courbe a une allure particulière. Quelle propriété a une telle solution ?

EXERCICE 2 : (05points)

On considère la pile suivante : $Zn / Zn(NO_3)_2 // Ag(NO_3) / Ag$.

1. Faire un schéma de la pile en indiquant la polarité des électrodes, sens des électrons et le sens du courant.
2. Ecrire la réaction globale qui a lieu lorsque la pile débite.
3. Calculer la force électromotrice(F_{em}) de cette pile si les deux solutions sont à 0,1M.
4. Calculer la constante d'équilibre et déduire les concentrations finales lorsque la pile est usée.

On donne : $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$; $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0,80V$.

EXERCICE 3 : (05points)

On considère une solution aqueuse de nitrate de zinc, $Zn(NO_3)_2$ à la concentration de 0,1M. On précipite le zinc sous forme de sulfure (ZnS), la solution saturée de ce dernier présente une concentration de 0,1M. Les constantes d'acidité de H_2S sont respectivement 10^{-7} et 10^{-15} , sachant que $K_s(ZnS)=10^{-22}$.

- Déterminer le pH de début de précipitation.
- Exprimer la solubilité S de ZnS en fonction de $[H_3O^+]$, K_s , K_{a1} et K_{a2} .

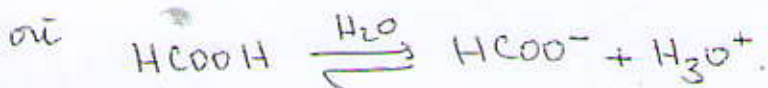
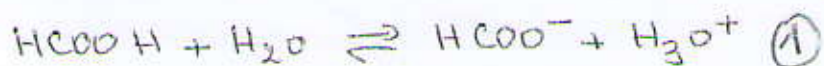
BON COURAGE

Corrigé de l'examen de
chimie Analytique.

Exercice N° 01: (10 pts)

1/ - L'acide formique HCOOH ; $K_a = 10^{-4}$.

- La réaction de dissociation chimique:



- La constante d'acidité:

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \quad (1)$$

- calcul du pH de cette solution pour une concentration 0,1M:

HCOOH est un acide faible d'où

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c) \quad (1) \quad ; \quad K_a = 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_a = 4 \quad (0,1)$$

AN: $\text{pH} = \frac{1}{2} (4 - \log 0,1) = 2,5$ $\boxed{\text{pH} = 2,5} \quad (0,1)$

On ajoute 9 litres d'eau à un litre de cette solution,

le volume total = 10l (0,1)

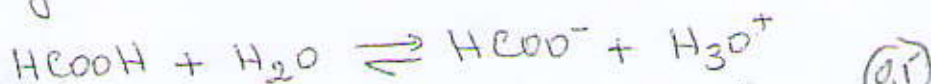
la nouvelle concentration dans le cas sera $c = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{10} = 10^{-2} \text{ M}$ (0,1)

le pH sera toujours:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log c) = \frac{1}{2} (4 - \log 10^{-2}) = 3 \quad (0,1)$$

$$\boxed{\text{pH} = 3} \quad (0,1)$$

- L'ajout de l'acide chlorhydrique. $[\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M}$



$\hat{c} = [\text{HCl}] = 10^{-2} \text{ M}$; $c' = c'$ est la concentration de H_3O^+ qui provient de la dissolution de HCl qui est un acide fort.

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H_3O^+]}{[HCOOH]} = \frac{c\alpha(c\alpha + c')}{c(1-\alpha)}$$

$$K_a = \frac{c\alpha^2 + c'\alpha}{1-\alpha} = 10^{-4}$$

K_a très faible \Rightarrow acide faible donc $\alpha \ll 1 \Rightarrow 1-\alpha = 1$.

$$K_a = c\alpha^2 + c'\alpha \Rightarrow c\alpha^2 + c'\alpha - K_a = 0$$

$$10^{-1}\alpha^2 + 10^{-2}\alpha - 10^{-4} = 0$$

$$\Delta = (10^{-2})^2 + 4(10^{-1})(10^{-4}) = 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{-10^{-2} + \sqrt{10^{-4} + 4 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 10^{-1}} = 91,5 \cdot 10^{-4}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log(c\alpha + c') = -\log(10^{-1} \cdot 91,5 \cdot 10^{-4} + 10^{-2})$$

$$pH = 1,96$$

2/ on effectue la neutralisation par NaOH (base forte)

- avant ajout de NaOH : $x = 0$

acide faible : $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c) = 2,5$ (0,25)

à la demi-neutralisation : $x = 0,5$

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} = pK_a + \log \frac{x}{1-x} \quad (0,25)$$

$$\Rightarrow pH = pK_a = 4 \quad (0,25)$$

à la neutralisation donc formation de NaCOOH:

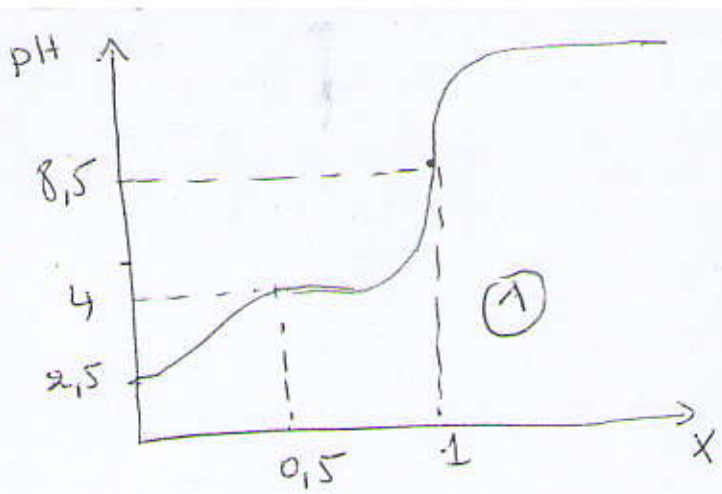
$$x = 1 : pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log c) \quad (\text{base faible}) \quad (0,25)$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}(4 + \log 10^{-1}) = 8,5 \quad (0,25)$$

$x > 1$ (excès de NaOH base forte)

$$pH = 14 + \log c = 13 \quad (0,25)$$

La courbe de neutralisation:
 a) voisinage de demi-neutralisation
 la courbe est presque horizontale.
 pH presque constant \Rightarrow la solution
 se comporte comme solution
 Tampon ($\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$)

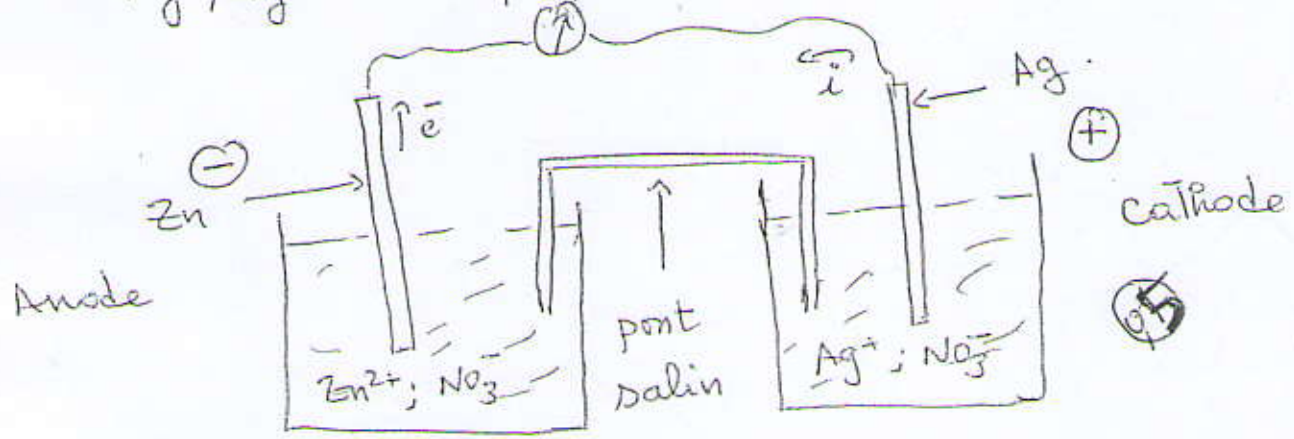


exercice N°02: (05 pts)

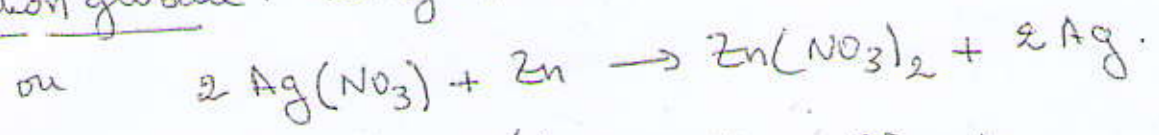
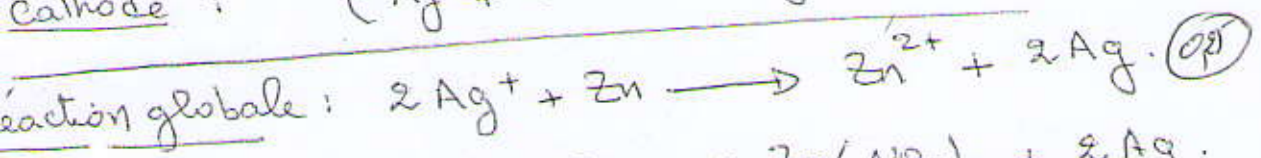
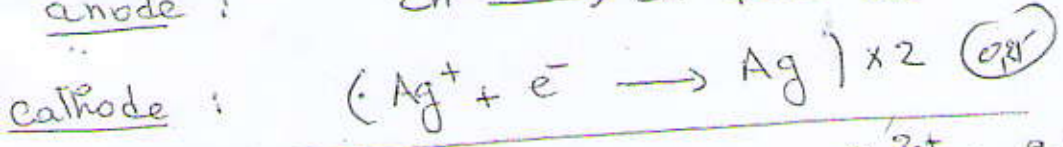
soit la pile: $\text{Zn} / \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 // \text{AgNO}_3 / \text{Ag}$.

1- Le schéma de la pile:

$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} > E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \Rightarrow E_{\oplus} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ et $E_{\ominus} = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$.



2- Les réactions



3- calcul de la force électromotrice (F.e.m.):

$[\text{Ag}^+] = 10^{-1} \text{ mol/l}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$.

$E_1 = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,8 + 0,06 \log 10^{-1} = 0,74 \text{ V}$ (0,2)

$E_2 = E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 + 0,03 \log 10^{-1} = -0,79 \text{ V}$ (0,2)

F.e.m. = $E_1 - E_2 = 0,74 - (-0,79) = 1,53 \text{ V}$ (0,2)

4- calcul de la constante d'équilibre:

$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad \text{à l'équilibre } \xi_{rem} = 0 \Rightarrow E_1 = E_2 \quad (0,25)$$

$$E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,06 \log [Ag^+] = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}]$$

$$E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = \frac{0,06}{2} \log [Zn^{2+}] - \frac{0,06}{2} \log [Ag^+]^2$$

$$E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} \quad (0,25)$$

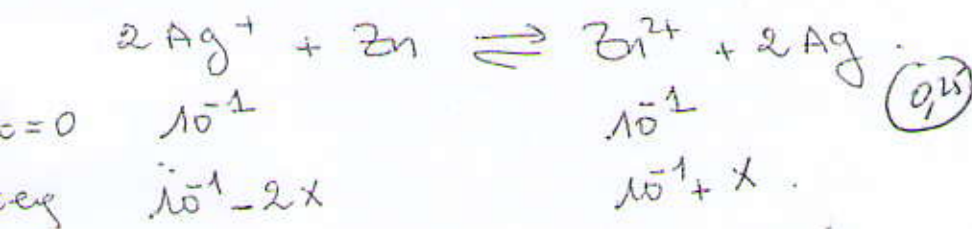
$$\log K_{eq} = \frac{E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0}{\frac{0,06}{2}} \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{\Delta E^0}{0,03}}$$

$$\underline{AN} : K_{eq} = 10^{\frac{0,8 - (-0,76)}{0,03}} = 10^{52} \quad (0,25)$$

$K_{eq} \gg 1 \Rightarrow$ réaction totale sens (1)

* calcul des concentrations finales:

la pile est usée $\Rightarrow \Delta E = 0$



$$K_{eq} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{[10^{-1} + x]}{[10^{-1} - 2x]^2} = 10^{52} \quad (0,25)$$

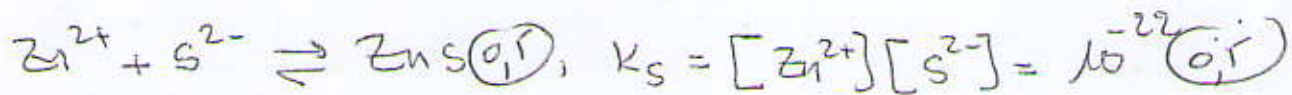
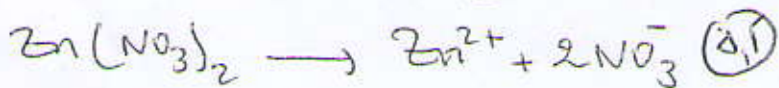
$$\Rightarrow \frac{[10^{-1} - 2x]^2}{(10^{-1} + x)} = 10^{-52} \approx 0 \Rightarrow 10^{-1} - 2x = 0 \Rightarrow$$

$$2x = 10^{-1} \Rightarrow \boxed{x = 0,05} \quad (0,25)$$

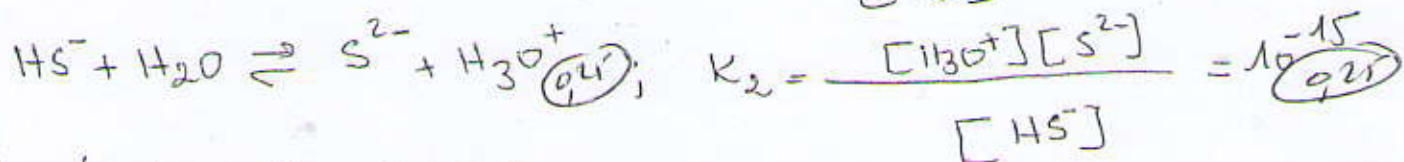
$$\left. \begin{array}{l} [Zn^{2+}] = 10^{-1} + x = 10^{-1} + 0,05 = 0,15 \text{ M} \\ [Ag^+] = 10^{-1} - 2x = 10^{-1} - 2 \cdot 0,05 = 0 \text{ M} \end{array} \right\} (0,25)$$

Exercice N° 03 : (05 pts)

solution de $Zn(NO_3)_2$ à 0,1 mol/l.



de même qu'on a :



Il y aura précipitation de ZnS lorsque :

$$[Zn^{2+}][S^{2-}] > K_s \quad (0,2)$$

$$[Zn^{2+}] = 10^{-1} M, \quad [S^{2-}] = \frac{K_1 \cdot K_2 [H_2S]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] > K_s \Rightarrow \frac{[Zn^{2+}] K_1 K_2 [H_2S]}{[H_3O^+]^2} > K_s$$

$$\Rightarrow \frac{[Zn^{2+}] K_1 K_2 [H_2S]}{K_s} > [H_3O^+]^2 \quad (0,2)$$

$$AN : \frac{0,1 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-15} \cdot 0,1}{10^{-22}} > [H_3O^+]^2 \Rightarrow [H_3O^+] < 10^{-1} \quad (0,2)$$

ce qui donne $pH > 1$

le pH du début de précipitation : $pH = 1 \quad (0,2)$

L'expression de la solubilité en fonction de $[H_3O^+]$; K_s ;

K_1 ; K_2 .

$$s = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (0,2)$$

$$S = [S^{2-}] + \frac{[H_3O^+][S^-]}{K_{a2}} + \frac{[S^-][H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \quad (0,4)$$

$$S = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \quad (0,2)$$

$$S^2 = K_S \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right) \quad (0,2)$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_S \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)} \quad (0,1)$$

$$\text{ou } S = \sqrt{K_S \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_{a2}} + \frac{10^{-2\text{pH}}}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)}$$