

Exercices supplémentaires en chimie analytique

Exercice N°1 :

On dispose d'une solution d'ammoniaque. Le pKa du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est égal à 9,25 à 25°C. Le pH de la solution vaut 10,85.

1. Quelles sont les concentrations, exprimées en mol. l⁻¹, de toutes les espèces dissoutes ?
2. Quelle est la concentration C de la solution ?
3. Quel est le degré de protonation α de l'ammoniaque ?

Exercice N°2:

On mélange un volume V_1 égal à 100 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration C_1 égale à 0,001M avec un volume V_2 égal à 50ml d'une solution aqueuse d'acide éthanóique (CH_3COOH), de concentration C_2 égale à 0,01M.

1. Quel est le pH de chacune des solutions avant mélange ?
2. Quel est le pH de la solution après mélange ? quelle est sa composition en chacune des espèces dissoutes ?

Exercice N°3:

On dispose d'une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4) de concentration C égale à 0.14 mol.L⁻¹ et de volume V égal à 250 mL.

1. Quel volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium(NaOH) de concentration C' égale à 0.20 mol.L⁻¹ doit-on utiliser pour obtenir une solution aqueuse de dihydrogénophosphate de sodium? Ecrire la réaction chimique de salification qui a lieu.
2. Quelle masse de "sel" obtient-on si on laissait évaporer l'eau résiduelle?

Donnée : Masse molaire du sel= 120g/mol.

Exercice N°4:

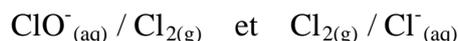
On donne l'équation suivante: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Hg}^{2+}(\text{aq})$

1. Identifier les deux couples rédox mis en jeu dans cette réaction d'oxydoréduction.
2. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant à ces couples.
3. Déterminer quels sont, respectivement, l'oxydant et le réducteur dans la transformation étudiée.

Exercice N°5:

L'eau de Javel, désinfectant d'usage courant, est fabriquée par action du dichlore gazeux sur une solution d'hydroxyde de sodium.

1. Cette réaction d'oxydoréduction met en jeu les deux couples donnés ci-dessous.



Ecrire les deux demi-équations d'oxydoréduction correspondantes.

2. A partir de ces deux demi-équations d'oxydoréduction, donner une équation chimique ayant pour seuls réactifs $\text{Cl}_{2(g)}$ et H_2O .

Exercice N°6:

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:



Exercice N°7:

1. Quelle est la molarité de la solution de H_2SO_4 (diacide fort) dont le pH est égal à celui d'une solution d'acide formique 0,1N ($\text{pK}_a=3,80$).
2. On prépare une solution A en mélangeant 10ml d'une solution d'acide sulfurique 0,75 M et 20 ml d'eau. Quel est le pH de la solution obtenue ?
3. A 10ml de la solution précédente on ajoute 20ml de solution de soude 0,4N pour obtenir la solution B. Quel est le pH de la solution ?

Exercice N°8:

1. L'objectif est de constituer une solution tampon de $\text{pH} = 4,9$ et de volume 500 mL. Calculer les masses d'acide éthanóique (A) et d'éthanoate de sodium (B) à dissoudre dans l'eau pour obtenir le tampon désiré, sachant que la somme des concentrations de A et de B doit valoir $5 \cdot 10^{-2}$ M.
2. Dans la solution tampon précédente, on dissout 80 mg de soude solide. Calculer la variation de pH résultant de cet ajout. $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

Corrigé de l'exercice N°1 :

1. La concentration des ions hydronium est égale à $1.41 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
La concentration des ions hydroxyde est égale à $7.08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
La concentration des ions ammonium est égale à $7.08 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
La concentration en ammoniac NH_3 non protoné est égale à $2.81 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. La concentration globale en ammoniaque est égale à $2.88 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Le degré de protonation α de l'ammoniaque est égal à 2.46 %.

Corrigé de l'exercice N°2 :

1. Le pH de la solution d'acide chlorhydrique vaut 3.
Le pH de la solution d'acide éthanóique vaut 3.38.
2. Le pH après mélange vaut 3.13.
Il faut résoudre l'équation d'électroneutralité suivante:

$$h = (\text{Cl}^-) + (\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$$

Ne pas oublier que la concentration de l'anion chlorure change lors du mélange et que celle de l'acide éthanoïque également.

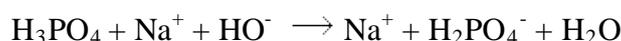
La concentration de l'anion chlorure devient égale à $6.67 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et celle de l'acide éthanoïque global (forme moléculaire et forme dissociée réunies) $3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il faut résoudre une équation du second degré afin d'arriver au résultat :

- La concentration des ions hydronium devient égale à $7.41 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La concentration des ions hydroxyde devient égale à $1.35 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La concentration de l'anion éthanoate devient égale à $7.81 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La concentration de l'acide éthanoïque non dissocié devient égale à $3.25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Corrigé de l'exercice N°3 :

1. La réaction de salification partielle de l'acide phosphorique est la suivante:



Il faudra un volume de 175 mL de solution d'hydroxyde de sodium pour salifier partiellement l'acide phosphorique.

Il se formera $3.50 \cdot 10^{-2}$ mol de dihydrogénophosphate de sodium. La masse molaire de ce composé est égale à 120 g.mol^{-1} .

2. La masse de sel anhydre, ne cristallisant avec aucune molécule d'eau, est égale à 4.20 g.

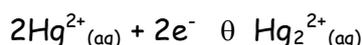
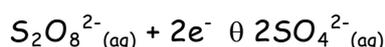
Corrigé de l'exercice N°4 :

1. L'élément dont le symbole est **Hg** est le **mercure** (appelé jadis **Hydrargyre** ou vif argent).

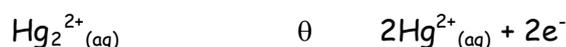
2. Les couples mis en jeu dans cette réaction sont:



3. Les demi-équations d'oxydoréduction correspondantes sont:



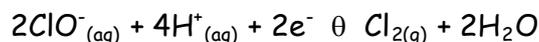
4. L'équation chimique de la réaction étudiée est obtenue en faisant la somme membre à membre des deux demi-équations redox après avoir inversé le sens de la seconde.



L'oxydant est l'espèce qui capte les électrons. Il s'agit donc de l'ion $S_2O_8^{2-}$ (aq).
 Le réducteur est l'espèce qui donne les électrons. Il s'agit de l'ion Hg_2^{2+} (aq).

Corrigé de l'exercice N°5 :

1. Les demi-équations d'oxydoréduction sont:



2. En faisant la somme membre à membre de l'inverse de la première demi-équation et de la deuxième et après avoir simplifier par 2 on a:



Corrigé de l'exercice N°6 :

Après simplification par $H^+_{(aq)}$, l'équation de la réaction s'écrit:



Exercice n°7:

1- La solution de l'acide formique HCOOH de $0,1\text{N}$. \Rightarrow la concentration est $0,1\text{M}$



$$\text{pK}_a + \log c = 3,80 + \log 0,1 = 2,8 > 1,3$$

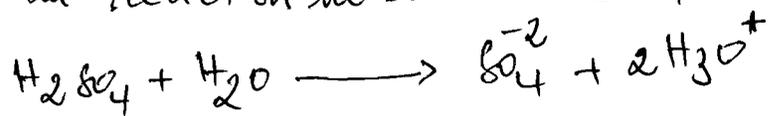
$$\text{donc le } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (3,80 - \log 0,1) \quad \boxed{\text{pH} = 2,4}$$

- pH de la solution H_2SO_4 égal à celui d'une solution d'acide formique (HCOOH)

$$\text{pH}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,4$$

- La réaction de l'acide H_2SO_4 :



d'après la réaction = 1 mole de H_2SO_4 donne 2 mols de H_3O^+ .

$$\text{donc } [\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,4} = 3,98 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = \frac{3,98 \cdot 10^{-3}}{2} \approx 2 \times 10^{-3}\text{M}$$

2- préparation de la solution A en mélangeant 10 ml d'une solution de H_2SO_4 ($0,75\text{M}$) et 20 ml d'eau;

* Calcul de la concentration après dilution =

$$c_1 v_1 = c_2 (v_1 + v_2) \Rightarrow c_2 = \frac{c_1 v_1}{(v_1 + v_2)} = \frac{0,75 \times 10}{30} = 0,25\text{M}$$

$$\text{donc } [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25\text{M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,25 \times 2 = 0,5\text{M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] =$$

$$\boxed{\text{pH} = 0,3}$$

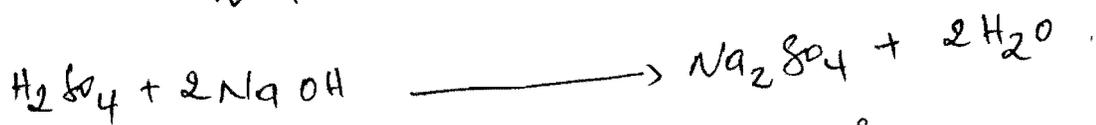
3- Ajout 20 ml de solution de soude (NaOH) 0,4 N à 10 ml de la solution de H_2SO_4 de 0,75 M.



* Calcul le titre de mols de H_2SO_4 et NaOH.

$$\begin{array}{l} n_{H_2SO_4} = 0,75 \text{ mol} \xrightarrow{1000 \text{ ml}} \\ n \text{ mol} \xrightarrow{10 \text{ ml}} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_{H_2SO_4} = 0,75 \text{ mol} \\ n \text{ mol} \end{array}} \right\} n_{H_2SO_4} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mols.}$$

$$\begin{array}{l} n_{NaOH} = 0,4 \text{ mol} \xrightarrow{1000 \text{ ml}} \\ n \text{ mol} \xrightarrow{20 \text{ ml}} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} n_{NaOH} = 0,4 \text{ mol} \\ n \text{ mol} \end{array}} \right\} n_{NaOH} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mols}$$



$$\text{At}_0 \quad 7,5 \cdot 10^{-3} \quad 4 \cdot 10^{-3}$$

0 mols.

$$\text{At}_f \quad 3,5 \cdot 10^{-3} \quad 0$$

$4 \cdot 10^{-3}$ mols.

d'après la réaction: $[H_2SO_4] = 3,5 \cdot 10^{-3} / 30 \cdot 10^{-3} = 0,116 \text{ mol/l.}$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 2 \times 0,116 = 0,233$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 0,233$$

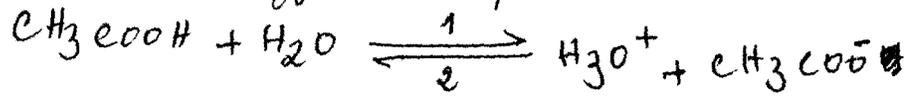
$$\boxed{pH \approx 0,64}$$

Exercice n° 8.

- pH de la solution tampon est de 4,9, $pK_a = 4,75$
- Volume préparé = 500 ml

1- Calcul les masses de l'acide éthanoïque CH_3COOH et de l'éthanoate de sodium CH_3COONa .

- Le système tampon est = CH_3COOH / CH_3COO^- . L'équilibre sur lequel repose l'effet tampon est :



$$pH_{\text{tampon}} = pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$\Rightarrow pH - pK_a = \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$10 = \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

et

$$[CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = c$$

Donc on aura un système suivant :

$$\begin{cases} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{pH - pK_a} \rightarrow (1) \\ [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = c \rightarrow (2) \end{cases}$$
$$\begin{cases} \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 10^{4,9 - 4,75} \\ [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 5 \cdot 10^{-2} \end{cases}$$

$$\Rightarrow [CH_3COOH] = 2,07 \cdot 10^{-2} M \Rightarrow m_{CH_3COOH} = CVM$$

$$m_{CH_3COOH} = 622 \text{ mg}$$

$$= 2,07 \cdot 10^{-2} \times 0,500 \times 60 = 0,622 \text{ g}$$

$$[CH_3COO^-] = 2,93 \cdot 10^{-2} M \Rightarrow m = 2,93 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 82 = 1,200 \text{ g}$$

$$m_{CH_3COONa} = 1200 \text{ mg}$$

- Ajout de soude (80 mg) dans 500 ml de la solution tampon =

* Calcul la quantité de la soude introduite (nbre de moles):

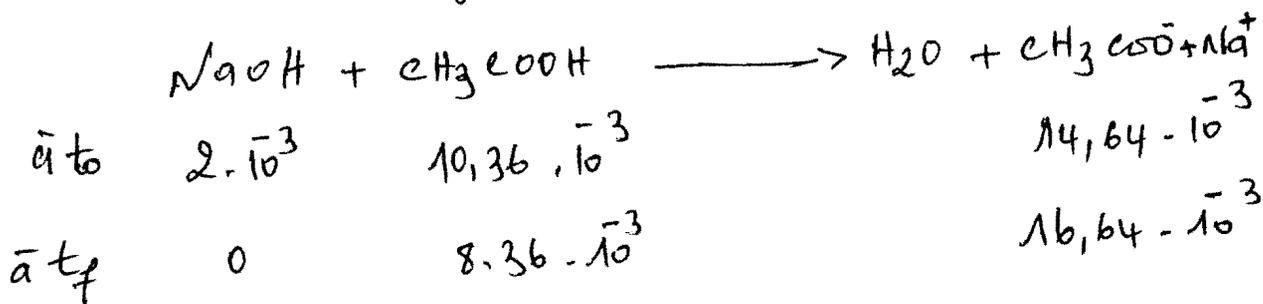
$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,08}{40} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ moles.}$$

* La quantité de matières d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium présentes dans les 500 ml de tampon sont respectivement =

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{0,622}{60} = 10,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{1,2}{82} = 14,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

* La soude réagit sur l'acide éthanoïque selon =



Le pH, après l'ajout de soude, vaut =

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pK}_A + \log \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$= 4,75 + \log \frac{14,64 \cdot 10^{-3}}{8,36 \cdot 10^{-3}} = 5,05$$

$\text{pH} = 5,05$