

EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

EXERCICE 1 : (08 points)

A/ soient les systèmes redox : $\text{Br}^{5+}/\text{Br}_2$, Br_2/Br^- , I^{5+}/I_2 , I_2/I^- .

- Calculer les potentiels standards (E°) des couples $\text{Br}^{5+}/\text{Br}^-$ et I^{5+}/I^- .
On donne $E^\circ(\text{Br}^{5+}/\text{Br}_2) = 1,52\text{V}$; $E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,09\text{V}$; $E^\circ(\text{I}^{5+}/\text{I}_2) = 1,20\text{V}$;
 $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 1,08\text{V}$.

B/ Soit la pile : $\text{La}/\text{La}^{3+} // \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$;

Les concentrations initiales de La^{3+} et Pb^{2+} sont égales à 10^{-3}M .

- Donner la polarité des électrodes et les demi-équations chimiques aux électrodes.
- Donner le schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons et du courant.
- Ecrire la réaction globale qui a lieu lorsque la pile débite.
- Calculer la force électromotrice (F.e.m) de cette pile .
- Calculer la constante d'équilibre et les concentrations finales en ions La^{3+} et Pb^{2+} lorsque la pile est usée.

Données : $E^\circ(\text{La}^{3+}/\text{La}) = -2,52\text{V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12\text{V}$.

EXERCICE 2 : (05 points)

Les produits de solubilité K_{s1} de $\text{AgBr}_{(s)}$ et K_{s2} de $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$ sont respectivement égaux à 10^{-12} et 4.10^{-12} à 20°C . Dans 100 ml de solution à 10^{-2}mol.L^{-1} en Br^- et 10^{-2}mol.L^{-1} en CrO_4^{2-} , on verse lentement et en agitant une solution de nitrate d'argent dont on négligera le volume.

1. Lequel des deux sels précipite en premier : $\text{AgBr}_{(s)}$ ou $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$?
2. Au moment où le second sel commence à précipiter, quelles sont les concentrations des ions Ag^+ , CrO_4^{2-} et Br^- dans la phase aqueuse ?

EXERCICE 3 : (07 points)

1. Tracer le diagramme de prédominance de H_3SO_4 dont les pK_a sont 2,2 ; 7,0 ; 11,6.
2. Calculer la variation de pH lorsqu'on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique 1 mol/L à 1 litre d'eau pure. On négligera la variation de volume lors de l'ajout de HCl.
3. On considère une solution S composée de 500 ml d'acide éthanóique à 0,1 mol/L et de 500 ml d'éthanoate de sodium à 0,1 mol/L également.
 - a) Calculer le pH de cette solution.
 - b) Calculer la variation de pH lorsqu'on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique à la solution S. On négligera la variation de volume lors de l'ajout de HCl.

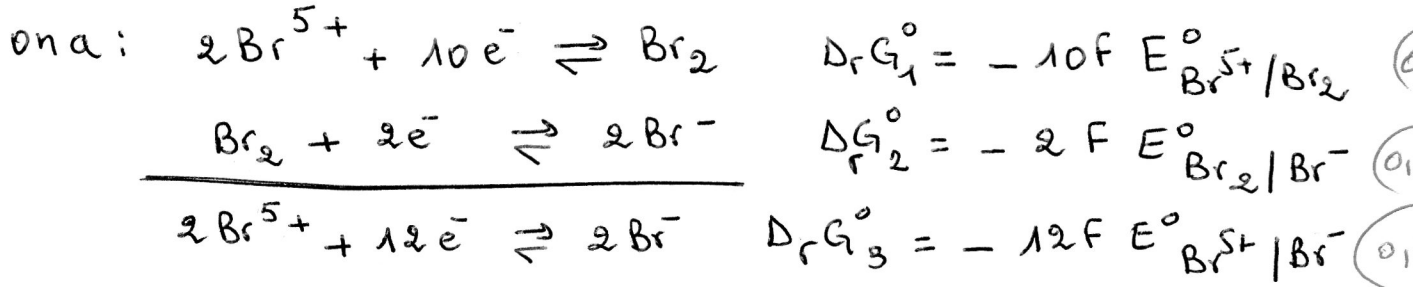
Donnée: $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

Corrigé de l'examen

Exercice N°01: (08 pts)

A/ calcul des potentiels standards:

* Les systèmes rédox: Br⁵⁺/Br₂ et Br₂/Br⁻



on a encore:

$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$$

$$\Rightarrow -12F E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}^-} = -10F E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}_2} - 2F E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$$

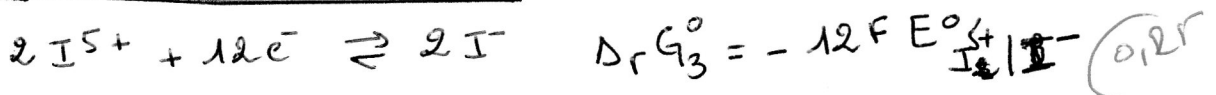
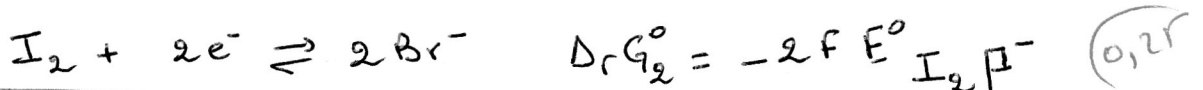
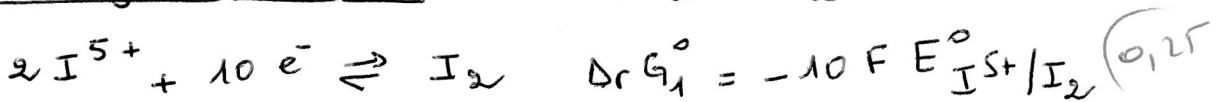
$$\Rightarrow E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}^-} = \frac{10 E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}_2} + 2 E^\circ_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}}{12}$$

AN:

$$E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}^-} = \frac{10(1,52) + 2(1,09)}{12}$$

$$\boxed{E^\circ_{\text{Br}^{5+}/\text{Br}^-} = 1,448 \approx 1,45\text{V}} \quad (0,25)$$

* Les systèmes rédox: I⁵⁺/I₂, I₂/I⁻



on a: $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$

$$\Rightarrow E^\circ_{\text{I}^{5+}/\text{I}^-} = \frac{10 E^\circ_{\text{I}^{5+}/\text{I}_2} + 2 E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}}{12}$$

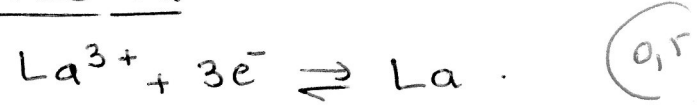
AN:

$$\boxed{E^\circ_{\text{I}^{5+}/\text{I}^-} = 1,18\text{V}} \quad (0,25)$$

B/ soit la pile: La / La³⁺ // Pb²⁺ / Pb

* Les demi-équations chimiques aux électrodes:

Electrode La:

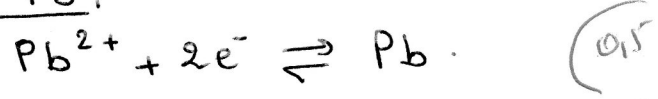


$$E_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = E^{\circ}_{\text{La}^{3+}/\text{La}} + \frac{0,06}{3} \log [\text{La}^{3+}]$$

AN: $E_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = -2,52 + \frac{0,06}{3} \log [10^{-3}]$

$$E_{\text{La}^{3+}/\text{La}} = -2,58 \text{ V} \quad (0,5)$$

Electrode Pb:

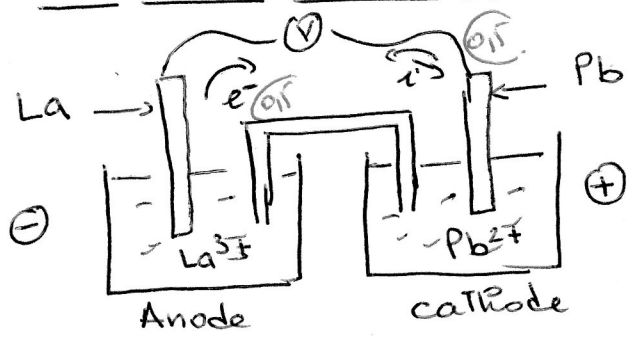


$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Pb}^{2+}]$$

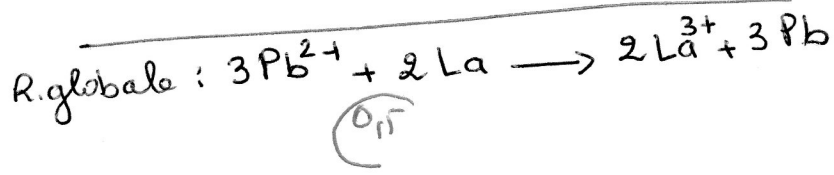
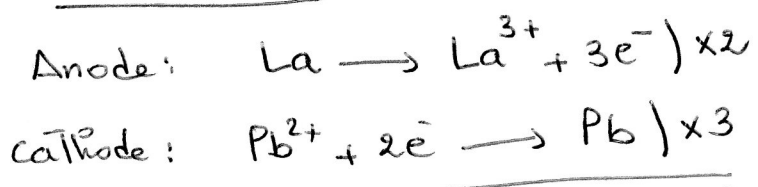
AN: $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,21 \text{ V} \quad (0,5)$

d'où : $E^{\oplus} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}$ et $E^{\ominus} = E_{\text{La}^{3+}/\text{La}} \quad (0,5)$

* Le schéma de la pile



Les réactions



* calcul de la f.e.m.:

$$f.e.m. = E^{\oplus} - E^{\ominus} = -0,21 - (-2,58) = 2,37 \text{ V} \quad (0,5)$$

* calcul de la constante d'équilibre:

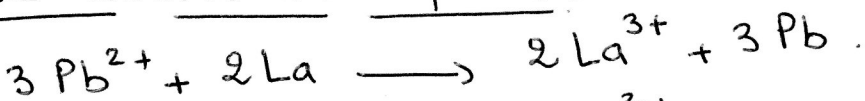
$$K_{eq} = \frac{[\text{La}^{3+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}]^3} \quad (0,5)$$

à l'équilibre : f.e.m. = 0 \Rightarrow

$$E^{\circ}_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + \frac{0,06}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] = E^{\circ}_{\text{La}^{3+}/\text{La}} + \frac{0,06}{3} \log [\text{La}^{3+}]$$

$$\Rightarrow \Delta E^{\circ} = \frac{0,06}{6} \log K_{eq} \Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{6\Delta E}{0,06}} \Rightarrow K_{eq} = 10^{240} \quad (0,5)$$

Calcul des concentrations finales



$$\text{à } t=0 \quad 10^{-3} \text{M} \qquad 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{à } t_{\text{eq}} \quad 10^{-3} - 3x \qquad 10^{-3} + 2x$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{La}^{3+}]^2}{[\text{Pb}^{2+}]^3} = \frac{(10^{-3} + 2x)^2}{(10^{-3} - 3x)^3} = 10^{240}$$

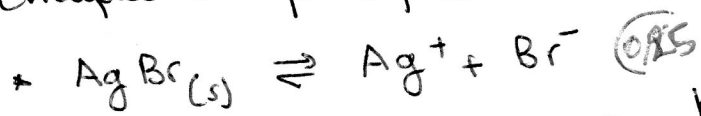
$$K_{\text{eq}} \gg 1 \Rightarrow 10^{-3} - 3x \approx 0 \Rightarrow \boxed{x = \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} \text{M}}$$

d'où: $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-3} - 3x \approx 0$ (0,25)
 $[\text{La}^{3+}] = 10^{-3} + 2 \cdot \frac{1}{3} \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (0,25)

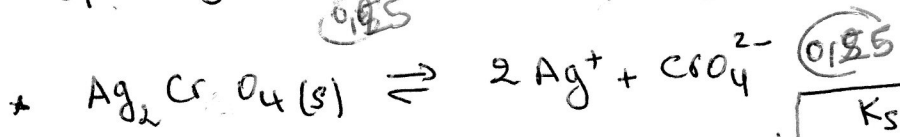
Exercice N°02: (05 pts)

a) Première précipitation:

Il faut calculer la quantité de matière minimum pour que chaque sel précipite:



$$K_{s1} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Br}^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-2}} = 10^{-10} \text{M} \quad (1)$$



$$K_{s2} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{M} \quad (1)$$

Donc AgBr précipite en premier dès que la concentration de Ag^+ a atteint $[\text{Ag}^+] = 10^{-10} \text{M}$ (1^{ère} précipitation) (0,5)

b) Deuxième précipitation: La 2^{ème} précipitation est atteinte quand

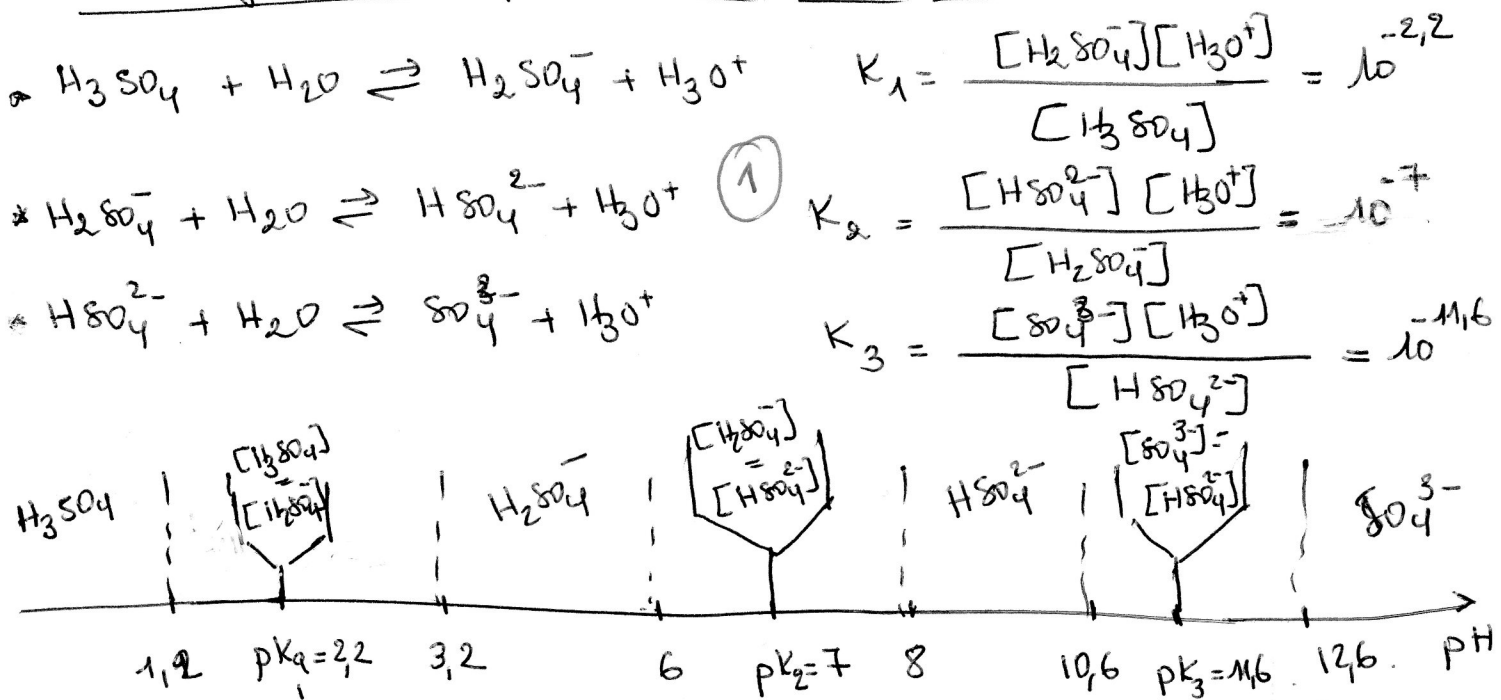
$$[\text{Ag}^+] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M} \quad (0,5)$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{M} \quad (\text{juste avant l'apparition de la 1^{ère} paille})$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-12}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{M} \quad (0,5)$$

Exercice N° 03 (07 pts)

1/ Le diagramme de prédominance de H_2SO_4



2/ calcul du pH de la solution HCl à 1 mol/l.

$$pH_1 = -\log C = -\log 1 = 0 \quad (1)$$

calcul de la concentration après dilution :

$$\bar{C} = \frac{C \cdot V}{V_T} = \frac{1 \cdot 10}{1000} = 0,01 M \quad (0,5)$$

$$pH_2 = -\log \bar{C} = -\log(0,01) = 2 \quad (0,5)$$

3/ La solution S : $\begin{cases} V_1 = 500 \text{ ml de } CH_3COOH \text{ à } C_1 = 0,1 M \\ V_2 = 500 \text{ ml de } CH_3COONa \text{ à } C_2 = 0,1 M \end{cases}$

calcul des concentrations dans le mélange :

$$\bar{C}_1 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 500}{1000} = 0,05 M \quad (0,5)$$

$$\bar{C}_2 = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 500}{1000} = 0,05 M \quad (0,5)$$

2) calcul du pH de la solution S

c'est un mélange d'un acide faible avec sa base conjuguée, il s'agit d'une solution Tampon.

$$pH = pK_a + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_a + \log \frac{c_2}{c_1} \quad (0,5)$$

puisque $\bar{c}_2 = \bar{c}_1 \Rightarrow \boxed{pH = pK_a = 4,75} \quad (0,5)$

b/ on ajoute d'acide HCl à la solution s.

le pH:
$$pH = pK_a + \log \frac{\bar{c}_2 - \bar{c}_{HCl}}{\bar{c}_1 + \bar{c}_{HCl}} \quad (0,5)$$

avec $\bar{c}_{HCl} = 0,01M$.

AN:
$$pH = 4,75 + \log \frac{0,05 - 0,01}{0,05 + 0,01} = 4,574$$

$$\boxed{pH = 4,574} \quad (0,5)$$