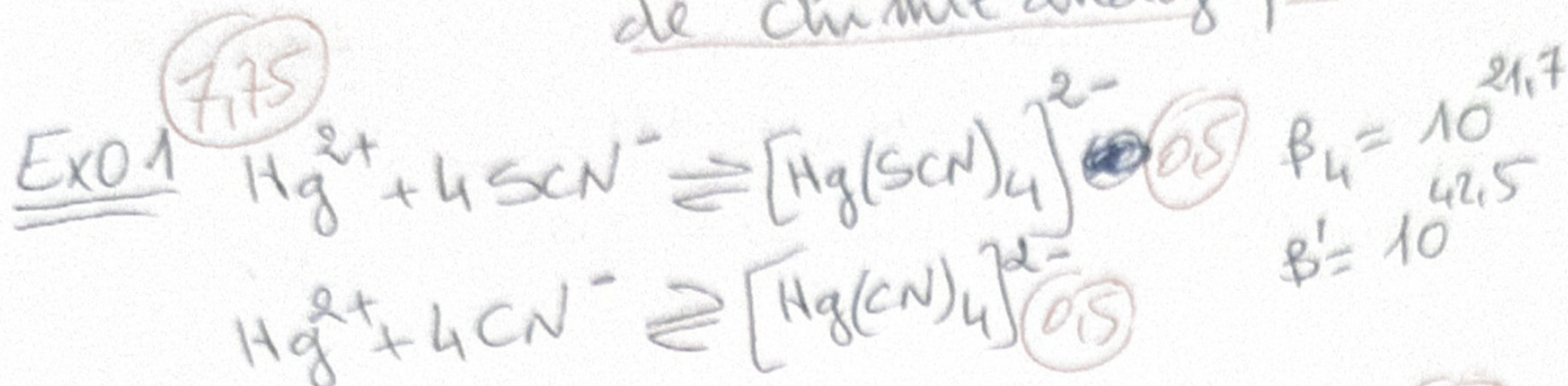
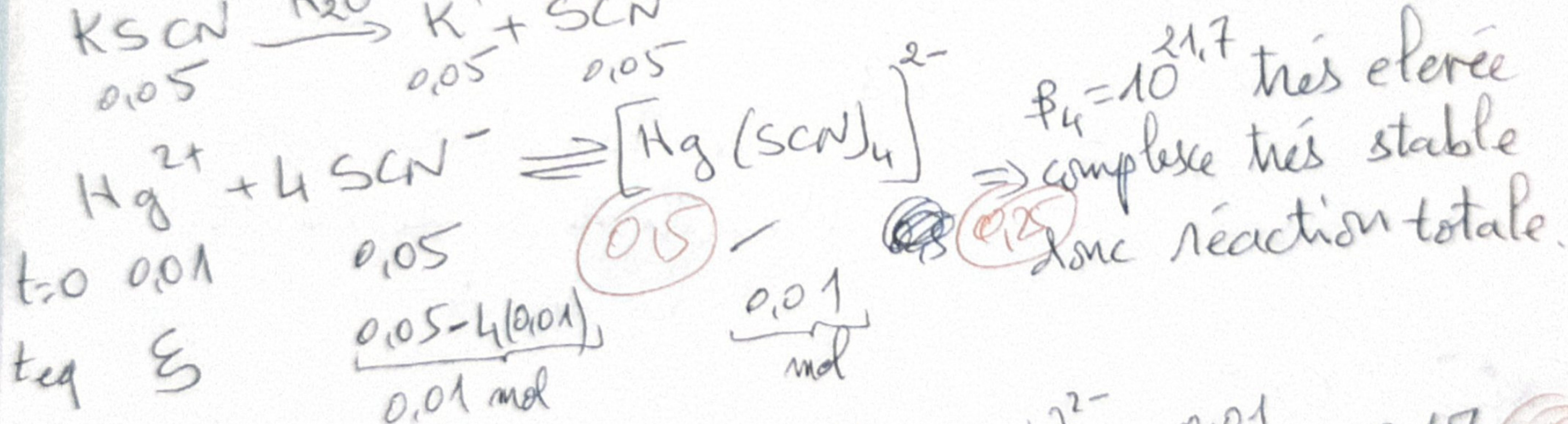
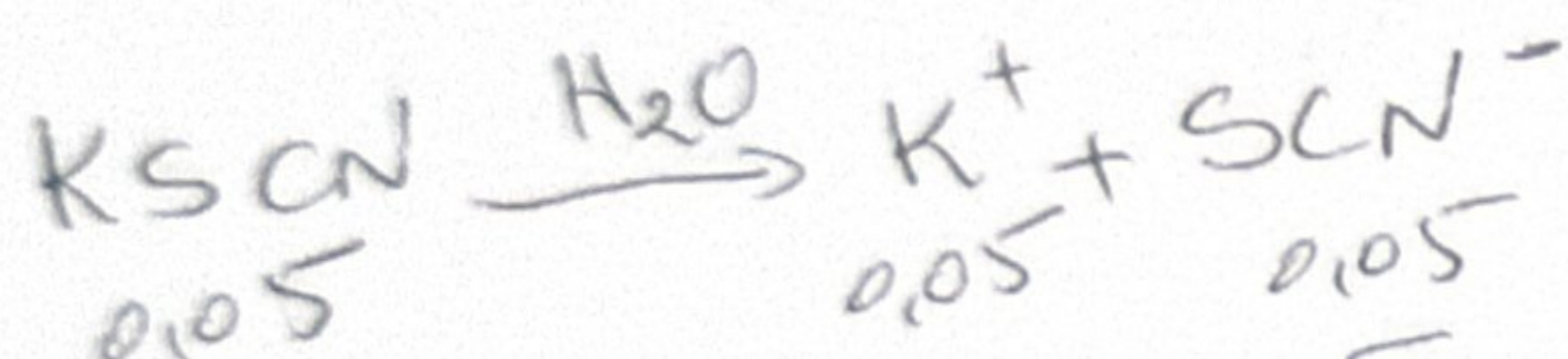
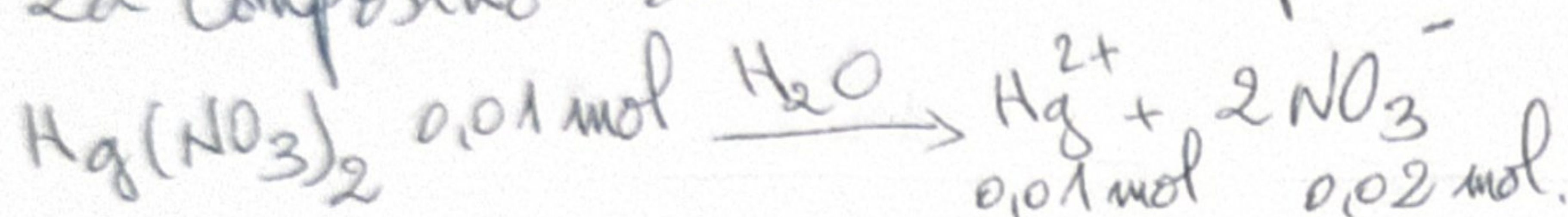


Corrigé de l'examen
de chimie analytique II

Nomenclature: Ion tetrathiocyanatomercurate(II) ^{0,5}
 Ion tetracyanomercure(II) ^{0,5}

- La composition de la solution après le mélange:



$$[\text{SCN}^-]_{\text{eq}} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ M} \quad \text{0,5}$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ M} \quad \text{0,5}$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} \Rightarrow [\text{Hg}^{2+}] = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}}{\beta_4 [\text{SCN}^-]^4} = \frac{0,1}{10^{21,7} (0,1)^4} = 10^{-18,7}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-18,7} \text{ M} \quad \text{0,5}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 0,2 \text{ M}, \quad [\text{K}^+] = 0,15 \text{ M} \quad \text{0,25}$$

Le ligand SCN^- est une base de force non nulle, donc il va capter des H^+ : $\text{HSCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SCN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 donc l'acidification du milieu favorise la dissociation du complexe (destruction du complexe).

- le complexe $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ est plus stable que $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ($B'_4 > B_4$).

donc quand on ajoute CN^- à la solution $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$, on a:
 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} + 4 \text{SCN}^- \quad (K)$

$$K = \frac{[\text{SCN}^-]^4 [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}}{[\text{CN}^-]^4 [\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}} = \frac{B'_4}{B_4}$$

$$K = \frac{10^{42,5}}{10^{21,7}} = 10^{20,8}$$

très très élevée donc l'équilibre se déplace vers la droite

EX02:

- 1) NaCl (E) $\rightarrow$ sel d'acide fort et de base forte $\Rightarrow \text{pH} = 7$.
 - HCl (C) acide fort $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \Rightarrow \text{pH} = 2$.
 - NaOH (D) base forte $\Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$.
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (A) acide faible $\Rightarrow \text{pH} = 3,5$.
 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (B) $\rightarrow$ sel d'acide faible et de base forte $\Rightarrow$ base faible $\Rightarrow \text{pH} = 8,5$.
- 2) les espèces chimiques: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, Na^+ , H_2O

dans le mélange:

$$\bar{C}_1 = [C_2H_5COOH] = \frac{10^{-2} \times 50}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}, \quad [Na^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L},$$
$$\bar{C}_2 = [C_2H_5COO^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L},$$

$$K_a = \frac{[C_2H_5COOH][H_3O^+]}{[C_2H_5COO^-]} \Rightarrow pK_a = pH - \log \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

$$pK_a = 4.9 - \log \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 4.9 \quad \boxed{pK_a = 4.9}$$

la présence de l'acide C_2H_5COOH et la base conjuguée $C_2H_5COO^-$ en solution $\Rightarrow$ solution tampon.

l'ajout de quelques gouttes de HCl , $NaOH$, ou $NaCl$.
 $\Rightarrow$ pH ne varie presque pas (très faible variation du pH)
car c'est une solution tampon.

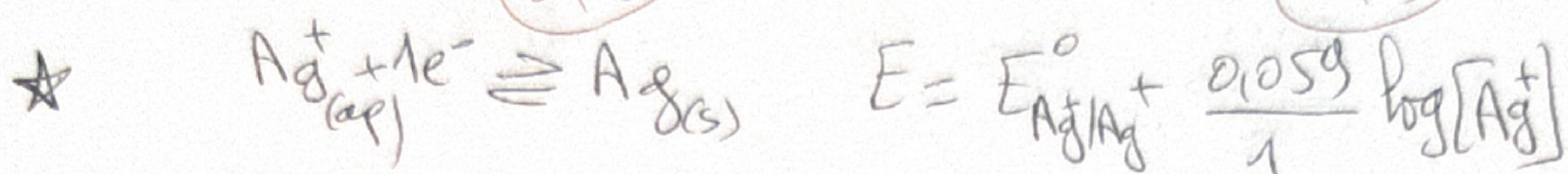
5) On peut mélanger $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5COONa \\ (B) \\ V_1 \end{array} \right\}$ et $\left\{ \begin{array}{l} HCl \\ (C) \\ V_2 \end{array} \right\}$ ($V_2 < V_1$)

ou bien:

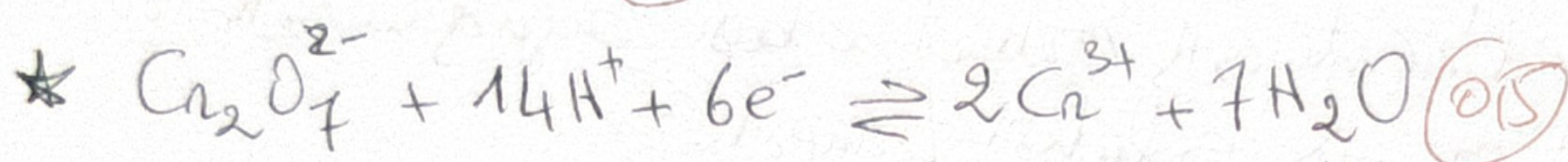
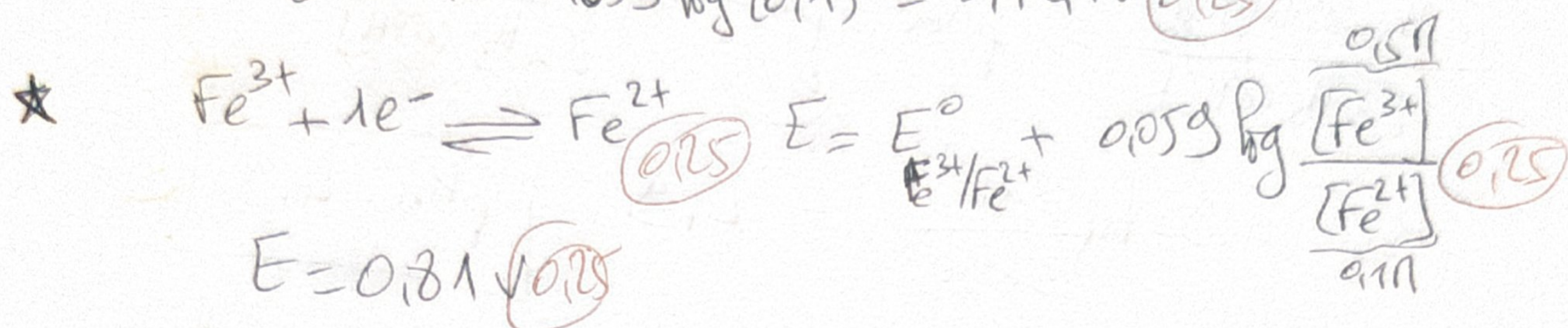
on mélange $\left\{ \begin{array}{l} C_2H_5COOH \\ (A) \\ V_1 \end{array} \right\}$ et $\left\{ \begin{array}{l} NaOH \\ (D) \\ V_2 \end{array} \right\}$ ($V_2 < V_1$)

$\Rightarrow$ demi-neutralisation de $C_2H_5COO^-$ par HCl
ou $//$ $//$ $//$ C_2H_5COOH par $NaOH$.

EX03 (0,25)



$E = 0,8 + 0,059 \log (0,1) = 0,741 \text{ V}$ (0,25)



$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ (0,15)

$E = 1,04 \text{ V}$ (0,25)

2) ★ la complexation de l'oxydant → diminue son potentiel standard (0,5)
 // du Réducteur → augmentation // // (0,5)

★ La précipitation de l'oxydant → augmentation de E^0 (0,5)
 // du Réducteur → diminution // // (0,5)

★ quand H^+ intervient dans le couple → E dépend du pH.
 // n'intervient pas // // → E ne dépend pas du pH.

En general: $E = \underbrace{\left(E^0 - \frac{0,059}{n} \text{pH} \right)}_{E^0' \text{ (potentiel apparent)}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ (0,15)

$\text{pH} \uparrow \rightarrow E^0' \downarrow$ (0,15)

$\text{pH} \downarrow \rightarrow E^0' \uparrow$ (0,15)