

Exercices supplémentaires en chimie analytique

Exercice N°1 :

- . Ecrire en milieu acide les équations associées aux couples: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
- Quelle est la réaction qui a lieu entre ces deux couples ? Calculer à $\text{pH}=0$ la constante d'équilibre.
- On dispose d'un litre de solution de $\text{pH}=0$, les concentrations sont respectivement $4 \cdot 10^{-2}\text{M}$ et $2 \cdot 10^{-1}\text{M}$ pour $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et Cr^{3+} . Quel est le potentiel de cette solution.
- On dilue dix fois la solution (C). Quel est son potentiel ?
- A la solution initiale(C) on ajoute $6 \cdot 10^{-2}$ mole de Fe^{2+} . Quel est son potentiel ? on négligera la variation du volume et du pH .
- En déduire les propriétés de cette solution.

Données : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V}$ à $\text{pH}=0$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$

Exercice N°2 :

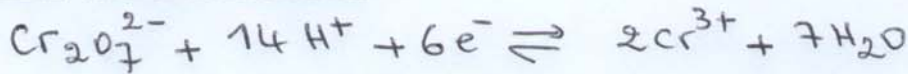
ZnCO_3 est un sel peu soluble, $\text{pK}_s=10,8$. Exprimer la solubilité S de ZnCO_3 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, sachant que H_2CO_3 est un diacide avec les constantes d'acidité suivantes : $\text{pK}_1=6,3$; $\text{pK}_2=10,3$.

- Tracer la courbe pS en fonction de pH

Corrigé des exercices

Exercice N°01:

a) les réactions rédox :

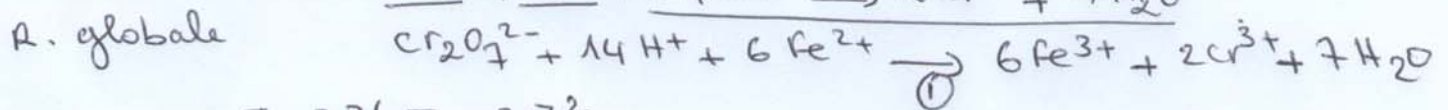
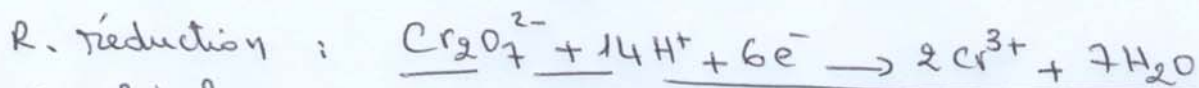
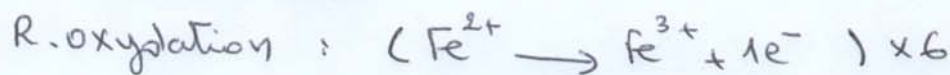


b) la réaction qui peut avoir lieu entre les deux couples :

$$E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

\Rightarrow le pouvoir oxydant du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ est plus élevé que celui du $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

les réactions sont :



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_1 = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E_2 = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

à l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow K_{\text{eq}} = 10^{\frac{6}{0,06} (E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}$

AN: $K_{\text{eq}} = 10^{56}$

$K_{\text{eq}} \gg \gg \Rightarrow$ la réaction est totale dans le sens ①

c) un litre de solution $\text{pH} = 0$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $[\text{Cr}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1} \text{M}$

le potentiel :

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 \text{V}$$

d/ la dilution de 10 fois.

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{10} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad [\text{H}^+] = \frac{1}{10} = 10^{-1} \text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{10} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,2 \text{ V.}$$



$$\text{à } t=0 \quad 4 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad 6 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \quad \quad 2 \cdot 10^{-1} \quad 0 \quad -$$

$$\text{à } t_{\text{eq}} \quad 4 \cdot 10^{-2} - x \quad 0 \quad \quad \quad 2 \cdot 10^{-1} + 2x$$

$$\frac{6 \cdot 10^{-2}}{6} = 10^{-2} = x \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1} + 2 \cdot 10^{-2} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}} = E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} | \text{Cr}^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

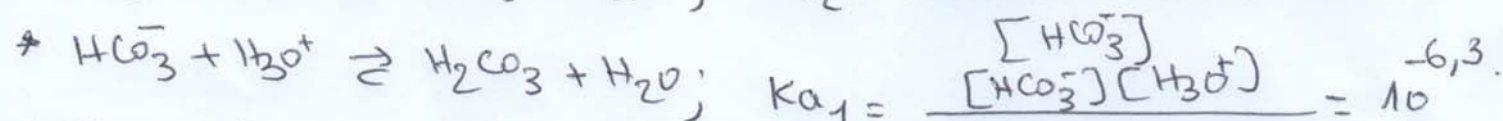
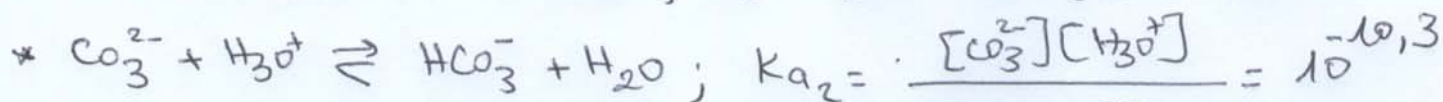
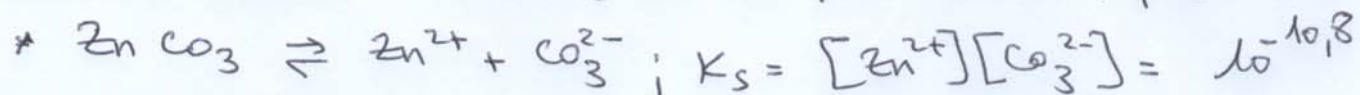
on néglige la variation du pH $\Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$

$$E = E^\circ + 0,01 \log \frac{(3 \cdot 10^{-2})(1)^{14}}{(2,2 \cdot 10^{-1})^2} = 1,32 \text{ V.}$$

Remarque: le potentiel n'a presque pas varié

f/ les propriétés de cette solution: solution tampon.

Exercice N°02: ZnCO_3 du sel peu soluble, $pK_s = 10,8$



* Expression de la solubilité en fonction $[\text{H}_2\text{CO}_3]$
de $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

Dans l'eau pure : $[Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}]$

Dans le milieu acide : $[Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$

d'après K_{a2} : $[HCO_3^-] = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{K_{a2}}$

d'après K_{a1} : $[H_2CO_3] = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$

d'où :

$$[Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}] + \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$$

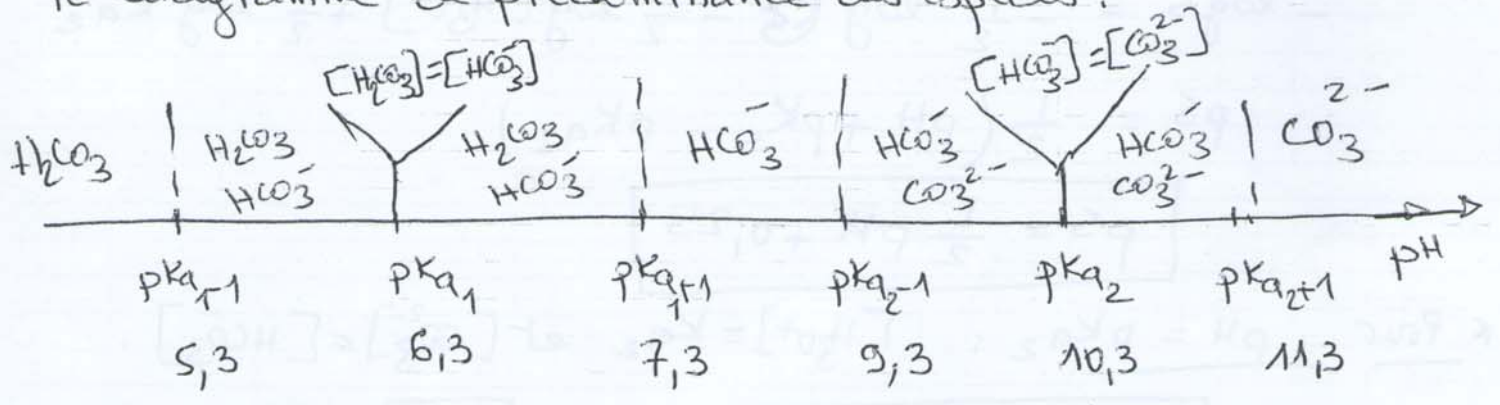
$$[Zn^{2+}] = [CO_3^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$\underbrace{[Zn^{2+}]^2}_{S^2} = \underbrace{[Zn^{2+}][CO_3^{2-}]}_{K_S} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

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

2/ Tracer de la courbe pS = f(pH)

le diagramme de prédominance des espèces :



* Pour $pH < pK_{a1-1}$: H_2CO_3 est majoritaire

donc : $S = \sqrt{K_S \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}}}$

$$-\log S = -\log \left(K_S \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)^{1/2}$$

$$pS = pH + \frac{1}{2} (pK_S - pK_{a1} - pK_{a2})$$

AN $pS = pH - 2,9$

Pour $pH = pK_{a1}$: $[H_2CO_3] = [HCO_3^-] \Rightarrow [H_3O^+] = K_{a1}$

$$S = \sqrt{K_S \left(\frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

on remplace dans S

$$S = \sqrt{K_S \left(\frac{K_{a1}}{K_{a2}} + \frac{K_{a1}^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)}$$

$$S = \sqrt{2K_S \left(\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \right)}$$

AN: $pS = -\log \left(2 K_s \left(\frac{K_{a1}}{K_{a2}} \right)^{1/2} \right)$ $pS =$

$$pS = \frac{1}{2} (pK_s + pK_{a1} - pK_{a2} - \log 2)$$

$$pS = 3,25$$

* Pour $pK_{a_{1+1}} < pH < pK_{a_{2-1}}$: HCO_3^- est majoritaire

$$S = \sqrt{K_s \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}}}$$

$$-\log S = -\frac{1}{2} \log K_s - \frac{1}{2} \log [H_3O^+] + \frac{1}{2} \log K_{a2}$$

$$pS = \frac{1}{2} (pH + pK_s - pK_{a2})$$

$$pS = \frac{1}{2} pH + 0,25$$

* Pour $pH = pK_{a2}$: $[H_3O^+] = K_{a2}$ et $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$.

$$S = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \right)} \Rightarrow S = \sqrt{2K_s}$$

$$pS = -\frac{1}{2} \log K_s - \frac{1}{2} \log 2$$

$$pS = \frac{1}{2} (pK_s - \log 2) = 5,25$$

$$pS = 5,25$$

* Pour $pH > pK_{a_{2+1}}$: CO_3^{2-} est majoritaire

$$S = \sqrt{K_s} \Rightarrow pS = \frac{1}{2} pK_s = 5,4$$

à partir de ces valeurs on trace la courbe $pS = f(pH)$.