

EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

EXERCICE 1 : (06points)

On mélange un volume V_1 égal à 100 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_1 égale à 0.001 M avec un volume V_2 égal à 50 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration C_2 égale à 0.01 M.

1. Quel est le pH de chacune des solutions avant mélange?
2. Quel est le pH de la solution obtenue après mélange? Quelle est sa composition, exprimée en mol.L⁻¹, en chacune des espèces dissoutes?

Donnée : $pK_a = 9,25$

EXERCICE 2 : (07points)

- a) Ecrire en milieu acide les équations associées aux couples: $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .
- b) Quelle est la réaction qui a lieu entre ces deux couples ? Calculer à pH=0 la constante d'équilibre.
- c) On dispose d'un litre de solution de pH=0, les concentrations sont respectivement $4.10^{-2}M$ et $2.10^{-1}M$ pour $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+} . Quel est le potentiel de cette solution.
- d) On dilue dix fois la solution (C). Quel est son potentiel ?
- e) A la solution initiale(C) on ajoute 6.10^{-2} mole de Fe^{2+} . Quel est son potentiel ? on négligera la variation du volume et du pH.
- f) En déduire les propriétés de cette solution.

Données : $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1,33V$ à pH=0 ; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$

EXERCICE 3 : (07points)

L'iodate de baryum $Ba(IO_3)_2$ est un composé peu soluble dont le produit de solubilité est $K_s = 10^{-8,8}$. La constante d'acidité du couple $HI0_3/IO_3^-$ est $K_a = 10^{-1}$.

1. Calculer la solubilité S en mol.L⁻¹ de l'iodate de baryum dans l'eau pure. (Montrer qualitativement que l'on peut, dans ce cas, négliger l'action sur l'eau des ions iodates).
2. On sature d'iodate de baryum une solution renfermant 0,5 mole de chlorure de baryum($BaCl_2$) par litre. Calculer la nouvelle solubilité S' . Ce résultat était-il prévisible, qualitativement ?
3. On sature d'iodate de baryum une solution dont la concentration molaire en H_3O^+ est fixe et connue. Etablir la relation liant la solubilité, K_s , K_a , $[H_3O]^+$. Calculer la solubilité pour pH = 7, pour pH = 1. Justifier qualitativement l'évolution observée.

BON COURAGE

Exercice N° 01: (06 pts)

mélange $\left\{ \begin{array}{l} V_1 = 100 \text{ ml de NaOH à } c_1 = 0,001 \text{ M} \\ V_2 = 50 \text{ ml de } \text{NH}_4\text{OH à } c_2 = 0,01 \text{ M} \end{array} \right.$

1/ calcul du pH de chacune des solutions avant mélange

NaOH : base forte $\text{pH} = 14 + \log c_1 = 14 + \log 0,001$
 $\boxed{\text{pH} = 11.}$ (1)

$\text{NH}_4\text{OH} : (\text{NH}_3)$ base faible $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log c_2)$

AN : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (9,25 + \log 0,01)$
 $\boxed{\text{pH} = 10,625 \approx 10,63}$ (2)

2/ calcul des concentrations des solutions après mélange

$\bar{c}_1 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,001 \cdot 100}{150} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (0,5)

$\bar{c}_2 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,01 \cdot 50}{150} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$ (0,5)

3/ calcul du pH de la solution obtenue après mélange:



à $t=0$ \bar{c}_2 \bar{c}_1
 à $t \rightarrow \infty$ $\bar{c}_2 - \bar{c}_2 \alpha$ $\bar{c}_2 \alpha$ $\bar{c}_1 + \bar{c}_2 \alpha$

on pose $\bar{c}_2 \alpha = x$.
 $k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\bar{c}_2 \alpha (\bar{c}_1 + \bar{c}_2 \alpha)}{\bar{c}_2 - \bar{c}_2 \alpha} = \frac{x (\bar{c}_1 + x)}{\bar{c}_2 - x}$

$\Rightarrow x^2 + (\bar{c}_1 + k_b)x - k_b \bar{c}_2 = 0$, la résolution de l'équation nous permet de trouver $x = 7,43 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$ (0,25)

calcul du pH:

$$pOH = -\log(\bar{C}_1 + x) = -\log(6,67 \cdot 10^{-4} + 7,43 \cdot 10^{-5})$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + \log(6,67 \cdot 10^{-4} + 7,43 \cdot 10^{-5})$$

$$pH = 14 + \log(7,41 \cdot 10^{-4}) = 10,87 \quad (1)$$

calcul de la concentration des espèces:

$$[Na^+] = \bar{C}_1 = 6,67 \cdot 10^{-4} M \quad (0,25)$$

$$[OH^-] = \bar{C}_1 + x = 7,41 \cdot 10^{-4} M \quad (0,25)$$

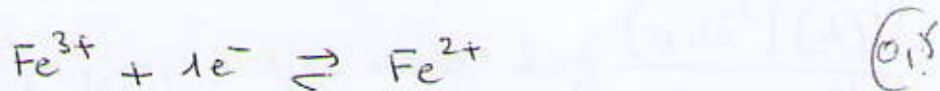
$$[NH_4^+] = x = 7,43 \cdot 10^{-5} M \quad (0,1)$$

$$[NH_3] = \bar{C}_2 - x = 3,33 \cdot 10^{-3} - 7,43 \cdot 10^{-5} = 3,26 \cdot 10^{-3} M \quad (0,1)$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{7,41 \cdot 10^{-4}} = 1,35 \cdot 10^{-11} M \quad (0,25)$$

Exercice N°02: (07pts)

a) - les réactions redox

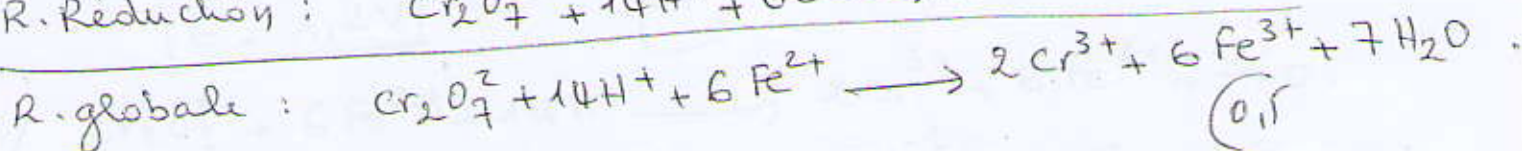
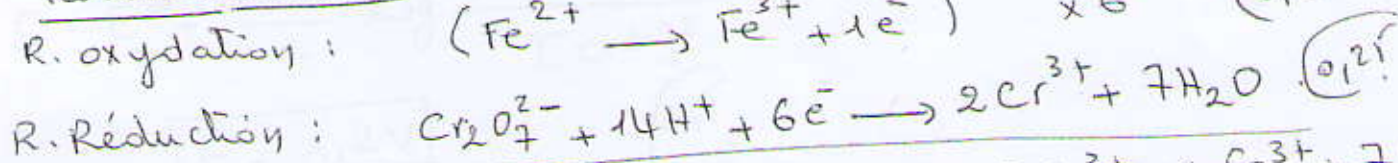


b) la réaction qui peut avoir lieu entre les deux couples.

$$E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} > E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \quad (0,15)$$

⇒ le pouvoir oxydant du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ est plus élevé que celui du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} .

les réactions sont



$$K_{eq} = \frac{[Fe^{3+}]^6 [Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14} [Fe^{2+}]^6} \quad (0,15)$$

calcul de K_{eq} :

$$E_1 = E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

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

à l'équilibre $E_1 = E_2 \Rightarrow E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

$$0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$\Rightarrow K_{eq} = 10^{\frac{6}{0,06} (E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} - E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}})}$$

N: $K_{eq} = 10^{56}$, $K_{eq} \gg 1 \Rightarrow$ la réaction est totale.

2/ Un litre de solution $pH=0$, $[Cr_2O_7^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} M$, $[Cr^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1} M$.

calcul du potentiel

$$E = E^{\circ}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,33 + 0,01 \log \frac{(4 \cdot 10^{-2})(1)^{14}}{(2 \cdot 10^{-1})^2} = 1,33 V \quad \text{①}$$

3/ la dilution de 10 fois

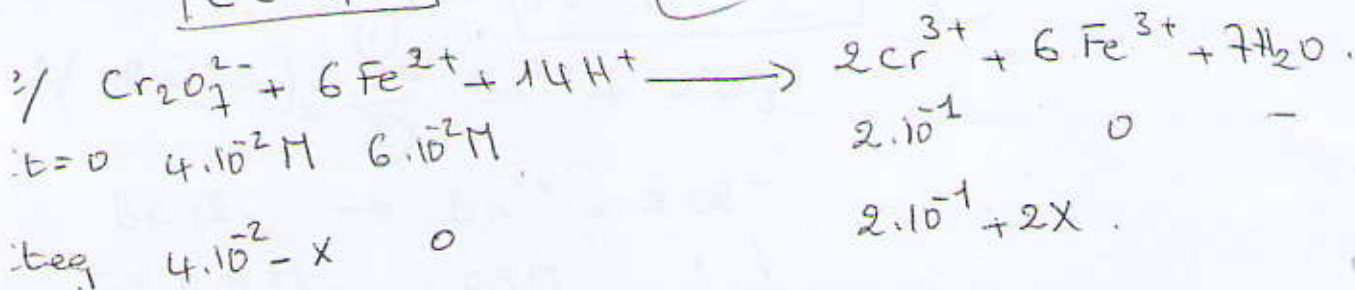
$$[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{10} = 4 \cdot 10^{-3} M, [H^+] = \frac{1}{10} = 10^{-1} M.$$

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

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} = 1,33 + 0,01 \log \frac{(4 \cdot 10^{-3})(10^{-1})^{14}}{(2 \cdot 10^{-2})^2}$$

$$\boxed{E = 1,2 V}$$

①



$$\frac{6 \cdot 10^{-2}}{6} = 10^{-2} = x \Rightarrow [Cr_2O_7^{2-}] = 4 \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 3 \cdot 10^{-2} M$$

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

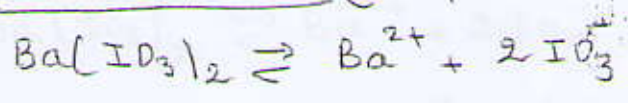
$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^4}{[Cr^{3+}]^2}$$

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

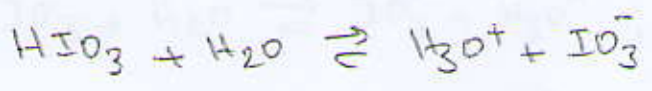
$$E = E^0 + 0,01 \log \frac{(3 \cdot 10^{-2})(1)^4}{(2,2 \cdot 10^{-1})^2} = 1,32V$$

f) les propriétés de cette solution : solution tampon

Exercice N° 03 (07 pts)

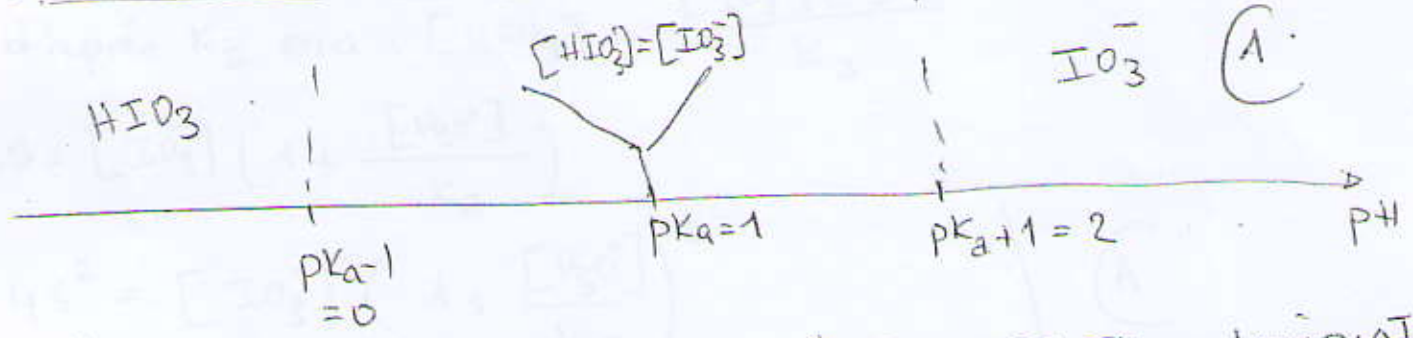


$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$



$$K_a = \frac{[IO_3^-][H_3O^+]}{[HIO_3]}$$

1) calcul de la solubilité dans l'eau pure

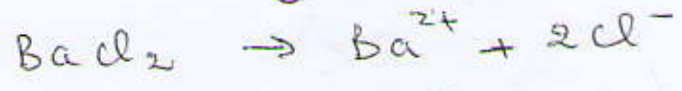
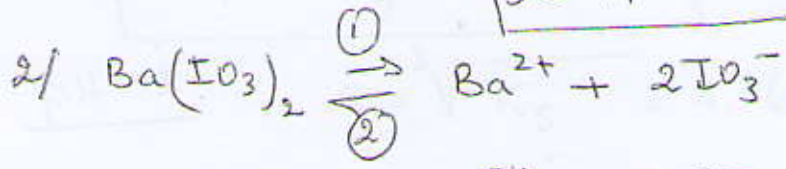


à pH = 7, IO₃⁻ est majoritaire, on néglige l'action des ions IO₃⁻ sur l'eau pour calculer la solubilité

$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

$$K_s = s(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 7,35 \cdot 10^{-4} M$$

$$s = 7,35 \cdot 10^{-4} M$$



$$c = 0,5M \quad 0,5M$$

$$[Ba^{2+}] = s' + c$$

$[Ba^{2+}] \uparrow \Rightarrow$ le déplacement de l'équilibre dans le sens (2) (0,1)

$$\Rightarrow s' < s$$

calcul de s'

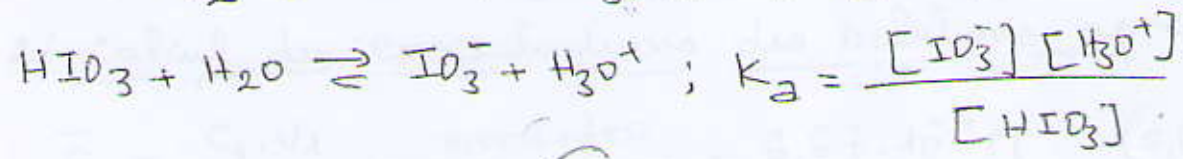
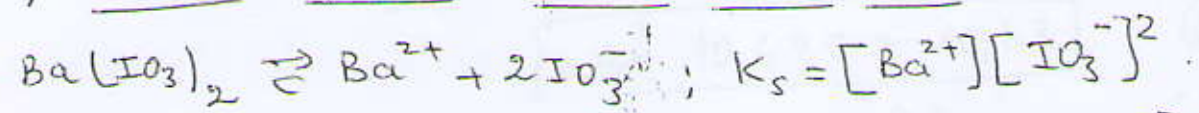
$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2$$

$$s' \ll c \Rightarrow$$

$$K_s = (s'+c)(2s')^2 = c(2s')^2 = 4cs'^2$$

$$\Rightarrow s' = \left(\frac{K_s}{4c}\right)^{1/2} \quad \text{AN: } s' = 2,8 \cdot 10^{-5} M \quad (1)$$

3/- La relation liant s' , K_s , K_a et $[H_3O^+]$:



$$2s = [IO_3^-] + [HIO_3] \quad (0,1)$$

$$\text{d'après } K_a \text{ on a: } [HIO_3] = \frac{[IO_3^-][H_3O^+]}{K_a}$$

$$s = [IO_3^-] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)$$

$$4s^2 = [IO_3^-]^2 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)^2 \quad (1)$$

$$4s^3 = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)^2$$

$$4s^3 = K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)^2$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)^2}{4}}$$

$$pH = 7 : [H_3O^+] = 10^{-7} M$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{10^{-8,8}}{4} \left(1 + \frac{10^{-7}}{10^{-1}}\right)^2} = 7,35 \cdot 10^{-4} M \quad (0,25)$$

$$pH = 1 \quad s = \sqrt[3]{K_s} = 1,16 \cdot 10^{-3} M \quad (0,25)$$

$$s'' > s$$

le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) (0,1)