

## EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

### EXERCICE 01 : (06 points)

- On considère une solution aqueuse d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec  $K_d=1,8 \cdot 10^{-5}$  et  $\alpha=1,3\%$ .
  1. calculer la concentration molaire de la solution.
  2. quelle est la nouvelle valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  si la solution est 10fois plus concentrée.
  3. calculer le pourcentage de  $\text{NH}_4\text{OH}$  non dissocié si on ajoute une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 0,05N (totalement dissociée).
- Quels volumes faut-il mélanger, à partir de deux solutions de  $\text{HCl}$  ayant respectivement les concentrations 0,75M et 3M, pour obtenir 200ml de solution 1,5M.

### EXERCICE 02 : (07points)

On considère une pile constituée des éléments suivants :

- un compartiment (A) comporte une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution à  $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$  d'ions cuivriques  $\text{Cu}^{2+}$ .
  - Un compartiment(B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  et d'ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ ; les concentrations respectives sont :  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  pour  $\text{Fe}^{2+}$ . Les deux compartiments sont reliés par un pont salin. On donne les potentiels normaux des couples redox :  $E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,345\text{V}$  et  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,770\text{V}$ .
- 1- Donner l'expression du potentiel de chaque électrode.
  - 2- Indiquer le signe des pôles de la pile formée ainsi que le sens de passage du courant.
  - 3- Décrire la nature des réactions d'oxydation et réduction se produisant au niveau des électrodes et la réaction globale qui traduit le fonctionnement de la pile ainsi formée.
  - 4- Déterminer la force électromotrice de la pile et calculer le rapport  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  à l'équilibre (on considère que la concentration de l'électrolyte du compartiment(A) ne varie pas).

### EXERCICE 03 : (07points)

L'iodate de baryum  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  est un composé peu soluble dont le produit de solubilité est  $K_s = 10^{-8,8}$ . La constante d'acidité du couple  $\text{HIO}_3/\text{IO}_3^-$  est  $K_a = 10^{-1}$ .

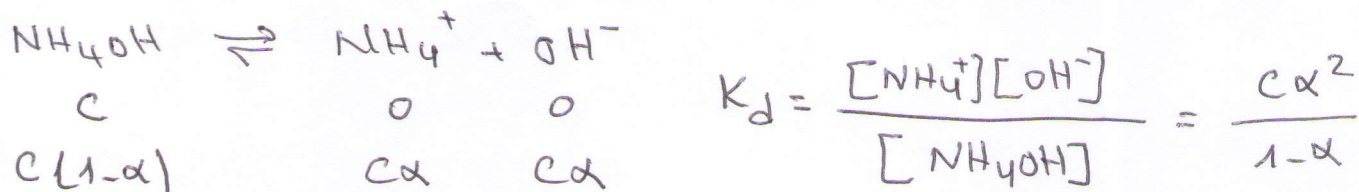
1. Calculer la solubilité  $S$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  de l'iodate de baryum dans l'eau pure. (Montrer qualitativement que l'on peut, dans ce cas, négliger l'action sur l'eau des ions iodates).
2. On sature d'iodate de baryum une solution renfermant 0,5 mole de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  est fixe et connue. Établir la relation liant la solubilité,  $K_s$ ,  $K_a$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Calculer la solubilité pour  $\text{pH} = 7$ , pour  $\text{pH} = 1$ . Justifier qualitativement l'évolution observée.

# Corrigé de l'examen

## Exercice N°01 (06 pts)

A/  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ,  $\alpha = 1,3\%$

1/ calcul de la concentration molaire de la solution:



$$\Rightarrow c = \frac{K_d(1-\alpha)}{\alpha^2} \quad ; \quad \underline{\underline{c = 0,1 \text{ M}}} \quad (\text{avec } \alpha = 0,013)$$

(0,5 pt) (0,5 pt)

2/ calcul de  $\alpha'$  pour  $c' = 10c$

$$c' = 10c = 1 \text{ M}, \quad K_d = \frac{c'\alpha'^2}{1-\alpha'} \quad (\alpha' \text{ est négligeable devant } 1, \alpha' < \alpha)$$

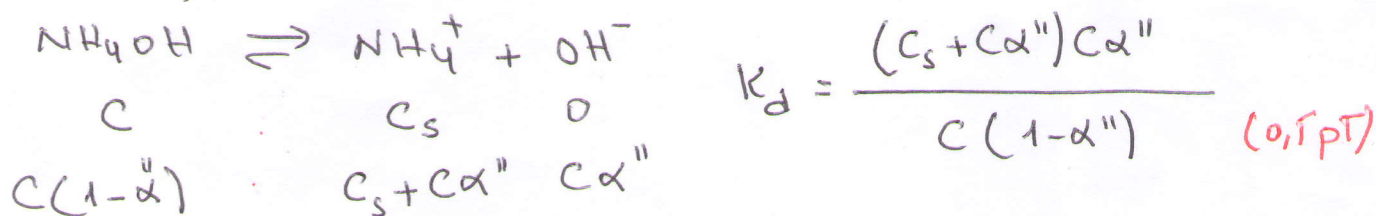
(0,5 pt)

$$\Rightarrow K_d = c'\alpha'^2 \Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{K_d}{c'}} = 4,24 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{\underline{\alpha' = 4,24 \cdot 10^{-3}}} \quad (0,5 \text{ pt})$$

3/ calcul des % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  non dissocié:

on ajoute  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl} = c_s \Rightarrow [\text{NH}_4^+]$  augmente dans la solution.



$$K_d(1-\alpha'') = c_s\alpha'' + c\alpha''^2 \Rightarrow \underline{\underline{\alpha'' = 0,0358\%}} \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{non dissocié}} = c(1-\alpha'') = 0,1(1-0,000358) = 0,09996 \text{ mole}$$

ainsi: 0,1 mole  $\longrightarrow$  0,09996 mol non dissociée (0,5 pt)

100 moles  $\longrightarrow$  x.

$$\underline{\underline{x = 99,96\%}} \quad (0,5 \text{ pt})$$



$$B/ \quad C_1 = 0,75M \quad C_2 = 3M \quad C_f = 1,5M$$

$$V_1 = ? \quad V_2 = ? \quad V_f = 200ml$$

$$\begin{cases} C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_f \cdot V_f \\ V_1 + V_2 = V_f \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 0,75 V_1 + 3 V_2 = 1,5 \cdot 200 \\ V_1 + V_2 = 200 \end{cases} \quad (0,1pt)$$

$$\Rightarrow V_1 = 200 - V_2$$

$$0,75(200 - V_2) + 3V_2 = 300$$

$$\Rightarrow V_2 = 66,66 \text{ ml}$$

$$V_1 = 200 - 66,66 = 133,34 \text{ ml}$$

$$\boxed{V_1 = 133,34 \text{ ml}} \quad (0,1pt)$$

$$\boxed{V_2 = 66,66 \text{ ml}}$$

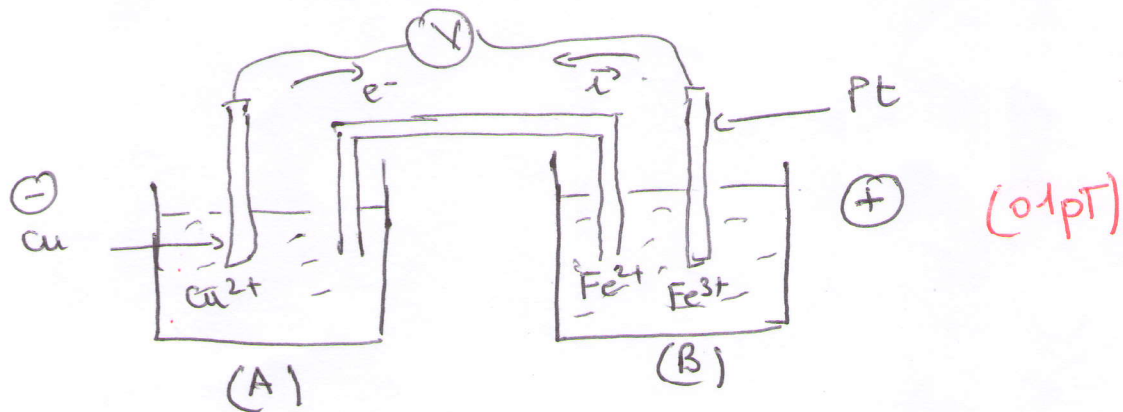
Exercice N°2: (07pts)

1/ L'expression du potentiel de chaque électrode:

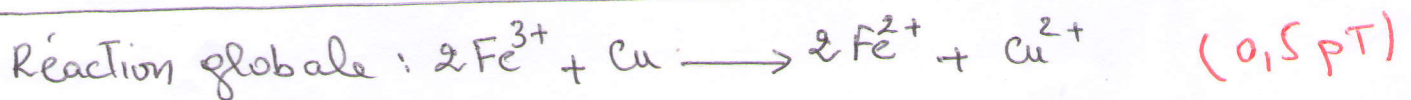
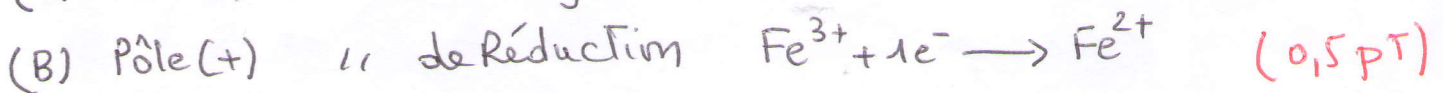
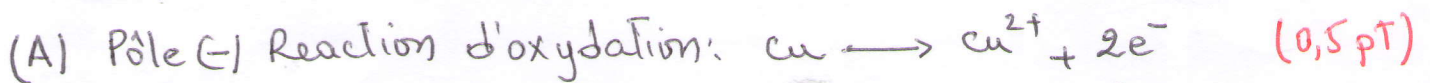
$$E_A = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}] = 0,345 + \frac{0,06}{2} \log 0,5 = 0,336 \text{ V} \quad (1pt)$$

$$E_B = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,2}{0,1} = 0,788 \text{ V} \quad (1pt)$$

2/  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E_{Cu^{2+}/Cu} \Rightarrow E^{\oplus} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} ; E^{\ominus} = E_{Cu^{2+}/Cu}$



3/ Les Réactions:



4/ Détermination de la f.e.m de la pile :

$$f.e.m = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,452V \quad (1pt)$$

calcul du rapport  $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  à l'équilibre :

à l'équilibre de la pile ne débite plus et  $E_A = E_B$

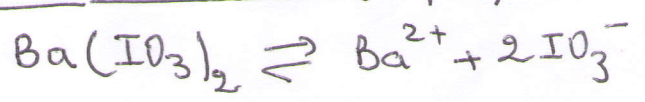
$$E_A = E_B \Rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Cu^{2+}/Cu}$$

Comme  $[Cu^{2+}] = \text{est} = 0,5 \Rightarrow E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,336V$

$$\text{d'où : } E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,336 \quad (0,5pt)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 5,8 \cdot 10^{-8}} \quad (1pt)$$

Exercice N°03 (07pts)

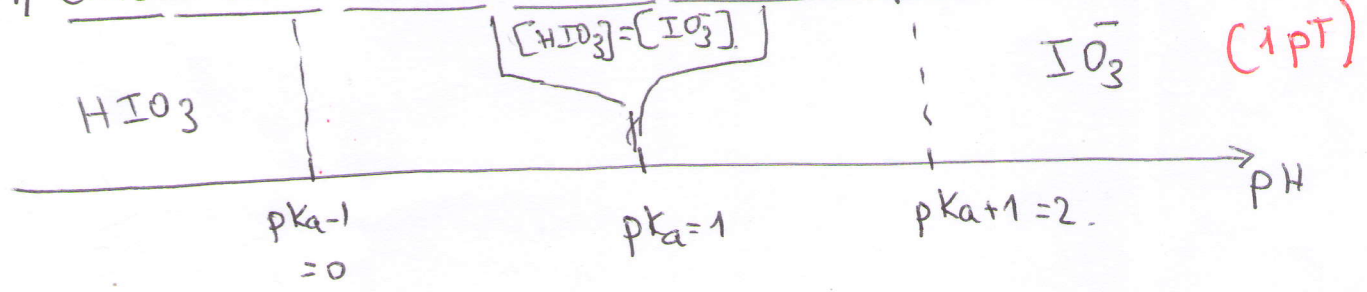


$$K_s = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \quad (0,5pt)$$



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

1/ calcul de la solubilité dans l'eau pure :



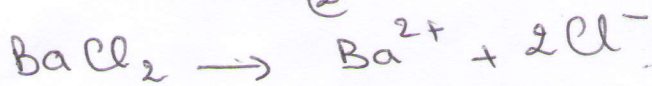
pH=7,  $IO_3^-$  est majoritaire, on néglige l'action des ions  $IO_3^-$  sur l'eau pour calculer la solubilité. (0,5pt)

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

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

$$\boxed{s = 7,35 \cdot 10^{-4}M} \quad (0,1pt)$$





$$C = 0,5 \text{ M}$$

$$0,5 \text{ M}$$

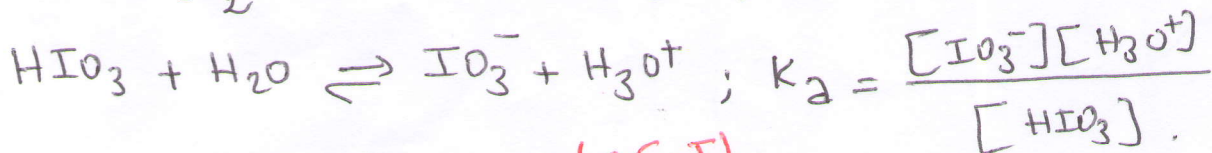
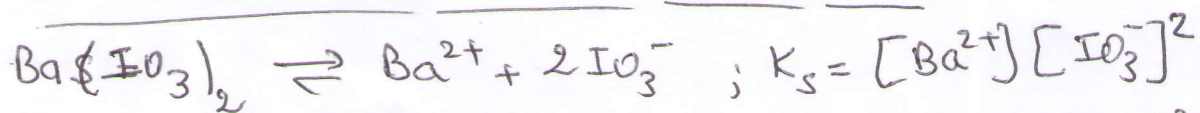
$[\text{Ba}^{2+}] = s' + c$ ,  $[\text{Ba}^{2+}] \uparrow \Rightarrow$  le déplacement de l'équilibre dans le sens (2)  $\Rightarrow$   $s' < s$  (0,5 pt)

calcul de  $s'$ : ( $s' \ll c$ )

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = (s' + c)(2s')^2 = c(2s')^2 = 4cs'^2$$

$$\Rightarrow s' = \left(\frac{K_s}{4c}\right)^{1/2} \quad \underline{\text{AN}}: \boxed{s' = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}} \quad (0,1 \text{ pt})$$

3/ La relation liant  $s'$ ,  $K_s$ ,  $K_a$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,



$$2s = [\text{IO}_3^-] + [\text{HIO}_3] \quad (0,5 \text{ pt})$$

$$2s = [\text{IO}_3^-] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right) \Rightarrow s^2 = [\text{IO}_3^-]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2$$

$$4s^3 = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2 \Rightarrow 4s^3 = K_s \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2$$

$$\boxed{s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}\right)^2}} \quad (0,1 \text{ pt})$$

$$\text{pH} = 7 : [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$$

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

$$\Rightarrow s' > s$$

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

le déplacement de l'équilibre dans le sens (1) (0,5 pt)

$$\text{pH} \downarrow \Rightarrow s \uparrow$$