

EXO 1 : Vrai ou faux ?? : Corriger en justifiant vos réponses: (8 points)

1- (1 pt) a/ Soit un acide fort (HCl) en solution très concentrée « 14 M », d'après la définition du pH ($\text{pH} = -\log C$), on obtient alors : $\text{pH} = -\log 14 = -1,14$ (or le pH en solution aqueuse varie entre 0 et 14 !!! de même, un volume de cette solution (acide fort) est dilué jusqu'à 10^{-8} mol/l, $\text{pH} = -\log 10^{-8} = 8$!!!

2- (1 pt) le pH d'une solution A portée à 80 °C est égal à 6,58 (constante ionique = $34 \cdot 10^{-14}$), ce milieu est basique !!!

3- (1 pt) Ni^{2+} ($_{28}\text{Ni}$) qui est une base selon Bronsted, peut capter 2 OH^- pour former $\text{Ni}(\text{OH})_2$!!!

4- (0.5 pt) La molalité représente le nombre de molécules dans 01 kg de solution !!!!

5- (1 pt) le nombre d'oxydation de l'oxygène est égal à - 2 dans As_2O_5 ; O_2 , H_2O ; H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$!!!

6- (2 pts) a/ On dilue V ml d'un acide HA avec de l'eau distillée jusqu'à 50 ml ; le pH de la solution est 2.9. Puis on dilue cette solution à 200 ml, le pH est alors 3.20 ; **l'acide est fort !!!**

b/ (1.5 pts) On neutralise les 200 ml de la solution AH par une base B^- . Le pH du point équivalent est 7 ; **la base B^- est forte !!!**

EXO 2 : (7 points) Donner les réactions (en milieu acide) correspondant aux couples suivants et en déduire l'expression des potentiels E en fonction du pH à 25 °C. On donne $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ($E^0 = 1.3$ V); HNO_2/NO ($E^0 = 1$ V); $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$ ($E^0 = 0.94$ V).

- En déduire E^0 du couple NO_3^-/NO .

EXO 3 : au choix A ou B (5 points)

A/ la première acidité de H_2SO_4 est forte, à la seconde correspond une constante $K = 1.2 \cdot 10^{-2}$.

- 1) Calculer le pH des solutions ayant les deux concentrations : 1M, 10^{-4} M.
- 2) Dans quel (s) cas peut-on négliger la deuxième acidité par rapport à la première acidité ?

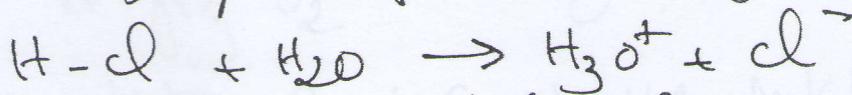
B/ - 1) A une solution contenant $\text{Ba}^{2+} 10^{-2}$ M + $\text{Sr}^{2+} 10^{-2}$ M, on ajoute l'acide H_2CrO_4 . Entre quelles limites doit en maintenir $[\text{CrO}_4^{2-}]$ pour que le Chromate de Baryum soit précipité, sans que le Chromate de Strontium se dépose ? on donne: $K_{\text{S BaCrO}_4} = 10^{-9.7}$; $K_{\text{S SrCrO}_4} = 10^{-4.4}$.

Bon courage

Solution END chimie analytique

juin 2011

Exo 1 : 1) a) la réaction qui se passe en solution aqueuse est,



pour que la réaction soit totale, il faut utiliser un excès d'eau pour rompre la liaison H-Cl, or en solution concentrée il n'y a pas suffisamment d'eau donc il reste en solution les molécules HCl.

et $\text{pH} \neq -\log 14$. car $[\text{H}_3\text{O}^+] \neq 14 \text{ M}$.

b) le $\text{pH} \neq 8$ car la solution est acide (HCl). dans ce cas on doit tenir compte de H_3O^+ (eau).

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{T}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$$

$$\approx 10^{-8} + 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} < 7.$$

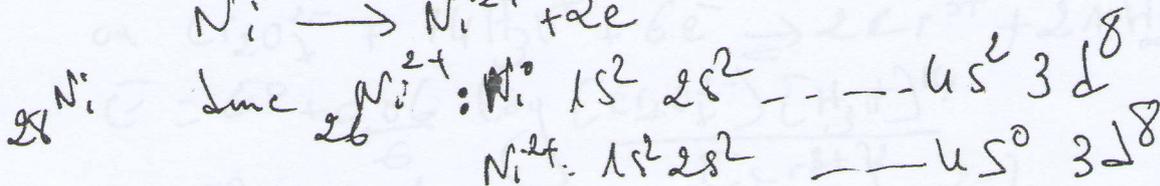
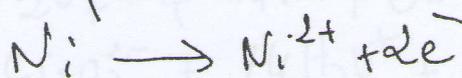
2) $K_e = 34 \cdot 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

pour pH neutre on a $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 34 \cdot 10^{-14}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{34 \cdot 10^{-14}} = 5,83 \cdot 10^{-7}$$

$\text{pH} = 6,23$, alors $\text{pH} = 6,58$ est basique.

3) d'après Bronsted une base accepte H^+ (ex NH_3) c'est pas le cas de Ni^{2+}



présence de la vacance, $4s^0 \Rightarrow \text{Ni}^{2+}$ est un acide selon Lewis

~~nombre de molécules~~ nombre de molécules de soufre - nombre de molécules de soufre

1 kg de solvant

0,1

5) - le nombre d'oxydation de l'oxygène = -2
 sauf cas peroxydes : H_2O_2 : 0-1
 et gaz O_2 : 0°

1

6) a) les concentrations C_1 et C_2 de HA sont liées par
 $C_1 V_1 = C_2 V_2$ soit $C_1 \times 50 = C_2 \times 200$

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{200}{50} = 4$$

si HA est acide fort $\Rightarrow pH_1 = -\log C_1$ et $pH_2 = -\log C_2$

$$\text{soit } \Delta pH = pH_2 - pH_1 = \log \frac{C_1}{C_2} = \log 4 = 0,6$$

Par contre si HA est faible

$$pH_1 = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \log C_1$$

$$pH_2 = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \log C_2$$

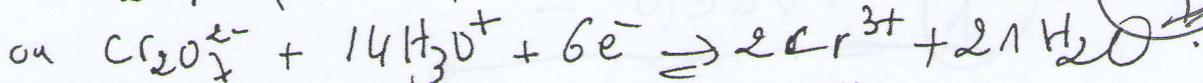
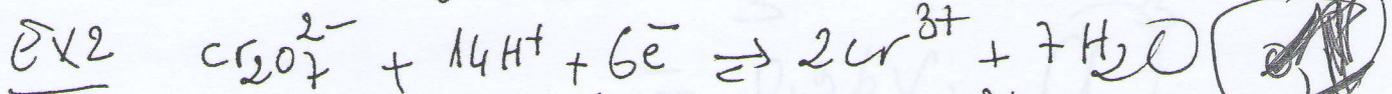
$$\Rightarrow pH_2 - pH_1 = \frac{1}{2} \log \frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{2} \log 4 = 0,3$$

ce qui correspond à $\Delta pH = 3,20 - 2,90 = 0,3$

\Rightarrow HA est un acide faible.

b) si B^- est une base forte on aura un sel issu d'un acide faible et d'une base forte donc qui aura un $pH > 7$. ($pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c$)

or au point équivalent le $pH = 7 \Rightarrow$ la base B^- est faible. ($pH = \frac{1}{2} pK_{a1} + \frac{1}{2} pK_{a2}$)

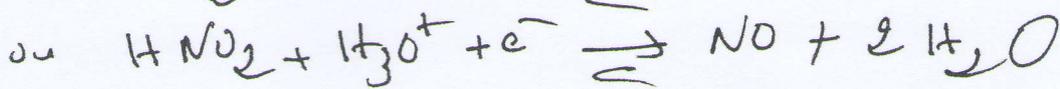


$$\bar{E} = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$= E^0 - 14 \cdot 10^{-2} pH + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}$$

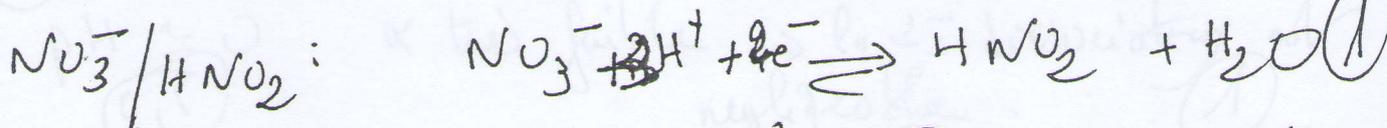
0,1

HNO_2/NO



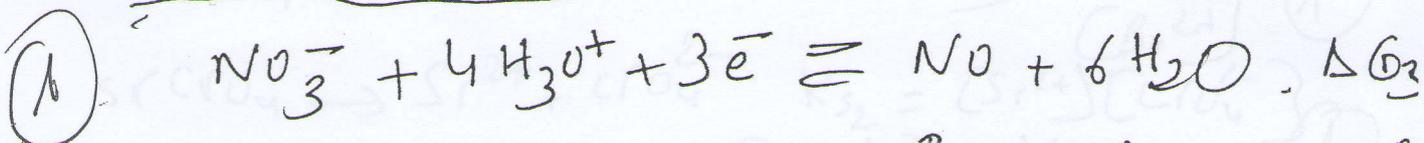
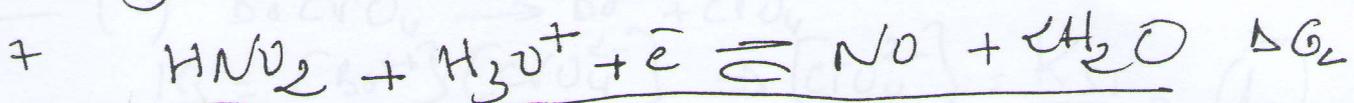
$$E = E^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{HNO}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NO}]}$$

$$= E^\circ - 0,06 \text{pH} + 0,06 \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (0,1)$$



$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]^3}{[\text{HNO}_2]} = E^\circ - 0,09 \text{pH} + 0,09 \log \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (0,1)$$

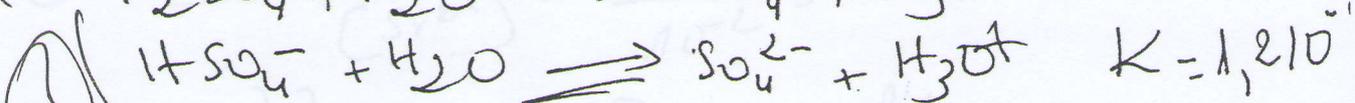
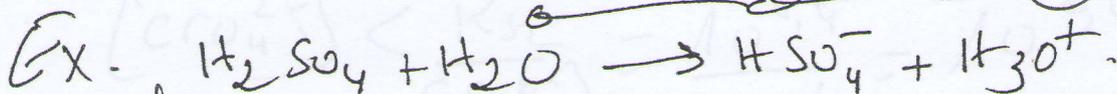
Recapitulons:



$$(0,1) \quad \Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2F E_1^\circ - F E_2^\circ = -3F E_3^\circ$$

$$\Rightarrow E_3^\circ = \frac{2E_1^\circ + E_2^\circ}{3} = \frac{2(0,94) + 1}{3}$$

$$= 0,96 \text{V} \quad (1)$$



$$\begin{array}{ccc} c & 0 & c \\ c(1-x) & c+cx & cx \\ \dots & \dots & \dots \end{array}$$

EXO 1 : Voir au faux ?? : Corriger en justifiant vos réponses: (6 points)

d'où $C\alpha^2 + (C + 1,2 \cdot 10^{-2})\alpha - 1,2 \cdot 10^{-2} = 0$ (0,1)

pour $C = 1 \text{ M}$

(1) $\alpha = 0,012 \Rightarrow [H_3O^+] = (1 + \alpha)C = 1,01 \text{ mole/l.}$

$\text{pH} \approx 0$ α très faible \rightarrow la $\alpha \approx$ dissociation est négligeable. (1)

(2) $C = 10^{-2} \text{ M}$

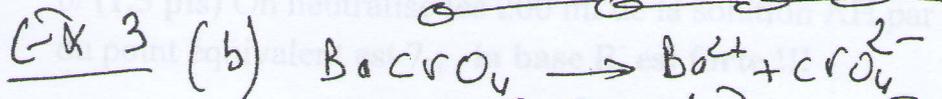
$\alpha \approx 0,48 \rightarrow \text{pH} = 1,8.$

α moyenne, on peut plus négliger la $\alpha \approx$ dissociation.

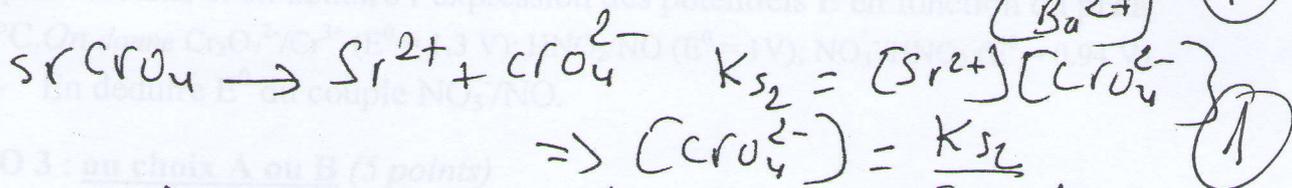
$C = 10^{-4} \text{ M}$

$\alpha = 0,98$ (0,1) $\rightarrow \text{pH} = 3,7$ (0,1)

$\alpha \approx 1$ H_2SO_4 est pratiquement dissociée (1)



$K_{s1} = [Ba^{2+}][CrO_4^{2-}] \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s1}}{[Ba^{2+}]}$ (1)



pour que $BaCrO_4$ se précipite (1) il faut $[CrO_4^{2-}] > \frac{K_{s1}}{[Ba^{2+}]} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-2}} = 10^{-7,7}$

pour que $SrCrO_4$ ne se dépose pas il faut:

$[CrO_4^{2-}] < \frac{K_{s2}}{[Sr^{2+}]} = \frac{10^{-4,4}}{10^{-2}} = 10^{-2,4}$ (1)

$\Rightarrow 10^{-7,7} < [CrO_4^{2-}] < 10^{-2,4}$ (1)