

## EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

### EXERCICE 01 : (06 points)

On mélange 60 ml de la solution (A)  $\text{NH}_3$  de concentration 0,1 M et 40 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (B) à la même concentration, on obtient une solution qu'on note (S).

1- Déterminer le pH des trois solutions (A), (B) et (S).

2- On ajoute  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol de HCl à la solution (S) sans variation notable de volume.

2-1- Déterminer la nouvelle valeur de pH. Conclure.

2-2- Donner deux autres caractéristiques de la solution (S).

Données :  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

### EXERCICE 02 : (07 points)

1. Soit la demi-pile A constituée d'une lame de plomb immergée dans une solution contenant des ions  $\text{Pb}^{2+}$  à la concentration  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M.

a. Écrire la demi-équation du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans cette demi-pile.

b. Donner l'expression du potentiel de l'électrode de plomb plongeant dans cette solution (on le notera  $E_A$ ). Calculer sa valeur.

2. Soit la demi-pile B constituée d'une lame de platine immergée dans une solution contenant des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M, des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à la concentration de  $1,0 \cdot 10^{-1}$  M et une solution tampon permettant de fixer le pH à 1.

a. Écrire la demi-équation du couple d'oxydo-réduction mis en jeu dans cette demi-pile.

b. Donner l'expression du potentiel de l'électrode de platine plongeant dans cette solution (on le notera  $E_B$ ). Calculer sa valeur.

c. Comment varie le potentiel si le pH diminue. Justifier.

3. On réalise une pile avec ces deux demi-piles.

a. Faire un schéma annoté de la pile ainsi constituée : indiquer le sens du passage du courant, le sens du déplacement des électrons et les polarités. Justifier le choix des polarités. Écrire l'équation bilan de la réaction se produisant dans la pile lorsqu'elle débite.

b. Calculer la F.e.m de cette pile.

c. Quelle sera la valeur de la F.e.m à l'équilibre. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standards ; la calculer numériquement.

Données :  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V}$ .

### EXERCICE 03 : (07 points)

Le phosphore est un élément vital pour les plantes présent dans de nombreux engrais.

1. Écrire l'équilibre de dissolution du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dans l'eau. Définir la constante de solubilité  $K_s$  et la solubilité s de ce dernier. Donner l'expression littérale permettant de relier ces deux grandeurs. Calculer la solubilité s (on ne tiendra pas compte, pour cette réponse, des propriétés acido-basiques de l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

2. Écrire l'équilibre de dissolution de l'hydrogénophosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$  dans l'eau.

Définir la constante de solubilité  $K_s'$  et la solubilité s' de ce dernier. Donner l'expression littérale permettant de relier ces deux grandeurs. Calculer la solubilité s' (on ne tiendra pas compte, pour cette réponse, des propriétés acido-basiques de l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

3. Un sol se comporte comme une solution tamponnée de pH = 8,4 possédant une concentration en ions  $\text{Ca}^{2+}$  fixée de  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M. En utilisant les domaines de prédominance, préciser dans quel état de protonation se trouvent majoritairement les ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  à ce pH. Calculer la concentration maximale en solution de l'espèce phosphatée majoritaire (on considérera que seul le sel du phosphate majoritairement en solution peut précipiter).

Données :  $\text{pK}_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 26,0$  ;  $\text{pK}_s(\text{CaHPO}_4) = 7,0$ .

Valeurs de  $\text{pK}_a$  des trois couples de l'acide phosphorique( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) : 2,1 ; 7,2 ; 12,4.

## Corrigé de l'examen de chimie analytique

### EXERCICE 01 : (06 points)

#### 1- Détermination du pH des trois solutions (A), (B) et (S) :

- **La solution (A) :** c'est une solution d'une base faible  $\text{NH}_3$ .

$$\text{pH} = 7 + 1/2(\text{pK}_a + \log C_b) \text{ avec } \text{pK}_a = 9,2 \text{ et } C_b = 0,1 \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{AN : pH} = 11,1 \quad (0,5\text{pts})$$

- **La solution (B) :** c'est une solution d'un acide faible  $\text{NH}_4^+$ .

$$\text{pH} = 1/2(\text{pK}_a - \log C_a) \text{ avec } \text{pK}_a = 9,2 \text{ et } C_a = 0,1 \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{AN : pH} = 5,1 \quad (0,5\text{pts})$$

- **La solution (C) :** c'est une solution tampon (base faible + son acide conjugué).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \right) = \text{pK}_a + \log \left( \frac{(C_b \cdot V_b / V)}{(C_a \cdot V_a / V)} \right) = 9,2 + \log \left( \frac{(0,1 \cdot 60)}{(0,1 \cdot 40)} \right) = 9,38 \quad (01\text{pt})$$

#### 2-On ajoute $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de HCl à la solution (S) sans variation notable de volume.

##### 2-1- Détermination de la nouvelle valeur de pH

Calcul des concentrations (0,5pt)

$$[\text{NH}_3] = C_b \cdot V_b / V = 0,1 \cdot 60 / 100 = 0,06\text{M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = C_a \cdot V_a / V = 0,1 \cdot 40 / 100 = 0,04\text{M}$$

$$[\text{HCl}] = n / V = 0,01\text{M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{([\text{NH}_3] - [\text{HCl}])}{([\text{NH}_4^+] + [\text{HCl}])} \right)$$

$$\text{AN : pH} = 9,2 \quad (01\text{pt})$$

**Conclusion :** La variation de pH est trop faible en ajoutant HCl (acide fort) à (S) .

Donc (S) est une solution tampon. (0,5pt)

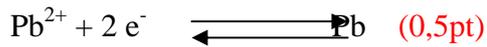
##### 2-2- Deux autres caractéristiques de la solution (S).

- la variation de pH d'une solution tampon est faible si on ajoute une quantité modérée d'une base forte. (0,5pt)
- la variation de pH d'une solution tampon est faible par dilution. (0,5pt)

### EXERCICE 02 : (07 points)

#### 1- La demi-pile A

a- La réaction :



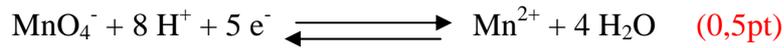
b- l'expression du potentiel de l'électrode de plomb

$$E_A = E^\circ_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} + (0,06/2) \cdot \log[\text{Pb}^{2+}] \quad (1\text{pt})$$

$$E_A = -0,16 \text{ V}$$

2- La demi-pile B

a- La réaction :



b- l'expression du potentiel de l'électrode de platine

$$E_B = E^\circ_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + (0,06/5) \cdot \log \left( \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \quad (1\text{pt})$$

$$E_B = 1,4 \text{ V}$$

c. la variation du potentiel si le pH diminue.

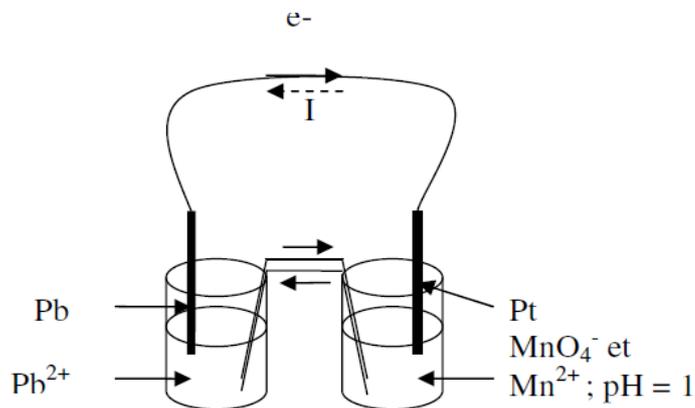
pH diminue :  $[\text{H}^+]$  augmente, donc  $E_B$  augmente comme le montre la formule ci-dessus.

(0,5pt)

3- La réalisation d'une pile

a- Le schéma

$$E_B = 1,4 \text{ V} > E_A = -0,16 \text{ V} \text{ ca implique que : } E^+ = E_B \text{ et } E^- = E_A \quad (0,5\text{pt})$$

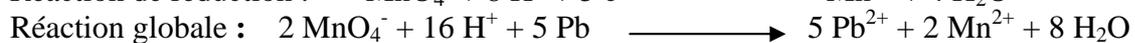


Pôle -  
Oxydation :

Pôle +  
Réduction :

(1pt)

Les réactions : (0,5pt)



**b- Calcul de la F.e.m**

$$F.e.m = E^+ - E^- = 1,4 - (-0,16) = 1,57 \text{ V} \quad (0,5\text{pt})$$

**c- Calcul de la constante d'équilibre**

$$F.e.m \text{ à l'équilibre} = 0 \text{ V} \quad (0,5\text{pt})$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = (0,06/10) \cdot \log K$$

$$\text{Soit } K = 10^{(10 \cdot \Delta E^\circ / 0,06)} = 10^{10 \cdot 1,64 / 0,06} = 10^{273,3} \quad (0,5\text{pt})$$

**EXERCICE 03 : (07 points)**

**1- l'équilibre de dissolution du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dans l'eau.**



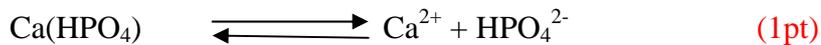
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3S \quad \text{et} \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2S$$

$$K_s = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5 \quad (0,5\text{pt})$$

$$10^{-26} = 108 \cdot S^5 \quad \text{soit} \quad S = (10^{-26}/108)^{1/5} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

**2- l'équilibre de dissolution de l'hydrogénophosphate de calcium  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)$  dans l'eau**



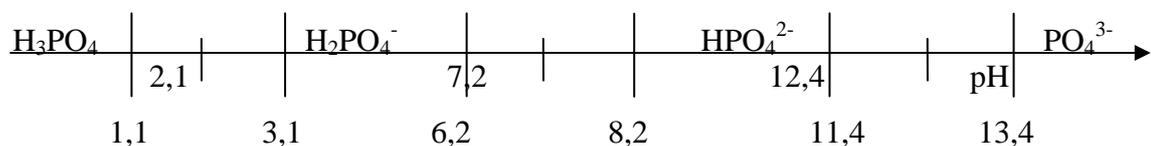
$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S \quad \text{et} \quad [\text{HPO}_4^{2-}] = S$$

$$K_s = S^2 \quad (0,5\text{pt})$$

$$10^{-7} = S^2 \quad \text{soit} \quad S = (10^{-7})^{1/2} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

**3- les domaines de prédominance** (1pt)



A  $\text{pH} = 8,4$ , on est dans le domaine de prédominance de  $\text{HPO}_4^{2-}$  : on peut considérer que tous les ions phosphates sont sous forme  $\text{HPO}_4^{2-}$ . (1pt)

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-7}/5 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (1\text{pt})$$