

EXAMEN DE RATTRAPAGE EN CHIMIE ANALYTIQUE

EXERCICE 01 : (07 points)

A- Soient les couples Ag^+ / Ag et $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$

- 1) Ecrire les demi-équations définissant ces couples redox.
- 2) Faire un schéma de la pile réalisée en utilisant les espèces chimiques de ces couples. : indiquer le sens du passage du courant, le sens du déplacement des électrons et les polarités. Donner la f.é.m. E de la pile.
- 3) Ecrire le bilan chimique de la pile lorsqu'elle débite.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8\text{V}$; $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,12\text{V}$.

B- On réalise la synthèse du thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) en faisant réagir 50 ml d'une solution aqueuse de sulfite de sodium (Na_2SO_3) de concentration $5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ avec 1,5 g de soufre solide. Donner le degré d'oxydation du soufre dans ces trois composés puis écrire les demi équations redox correspondant aux couples $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}$.

EXERCICE 02 : (06 points)

On ajoute à 50 cm^3 de solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à $0,02 \text{ M}$, 50 cm^3 de solution de sulfate de potassium (K_2SO_4) à $0,02 \text{ M}$.

- 1/ Quelle est la concentration molaire des ions ne participant pas à la formation du précipité ?
- 2/ Quelles sont les concentrations en ions sulfate et calcium restant après la précipitation ?
- 3/ Quelle est la masse de précipité ?
- 4/ Quelle masse de sulfate de calcium reste-t-il en solution ?

$K_S(\text{CaSO}_4) = 2,4 \cdot 10^{-5}$ $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

EXERCICE 03 : (07 points)

À un litre d'une solution d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $C_a = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et de $\text{pH} = 3$.

On ajoute sans variation sensible de volume de méthylamine CH_3NH_2 de concentration $C_b = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ de $\text{pH} = 11$.

- 1- HCOOH et CH_3NH_2 s'agit d'un acide faible et d'une base faible dans l'eau, justifier.
- 2- Écrire les équations bilans de cet acide et de cette base avec l'eau et préciser les couples acide/base.
- 3- Calculer le degré de dissociation d'acide dans la solution.
- 4- pK_a du couple $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2 = 10,7$ et $\text{pK}_a \text{HCOOH}/\text{HCOO}^- = 3,8$. Montrer qu'une réaction acido-basique et totale quantitative a eu lieu dans la solution obtenue du mélange de 2 couples, et déterminer la composition du mélange obtenue et les espèces majoritaires ; déduire pH de la solution.

Corrigé de l'examen de rattrapage en chimie analytique

EXERCICE 01 : (07 points)

A- Couples en présence : Pb^{2+}/Pb $E^0_1 = -0,12 V$
 Ag^+/Ag $E^0_2 = +0,80 V$

1.) Equations de définition des couples : $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ (0,5pt)

$Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Pb$ (0,5pt)

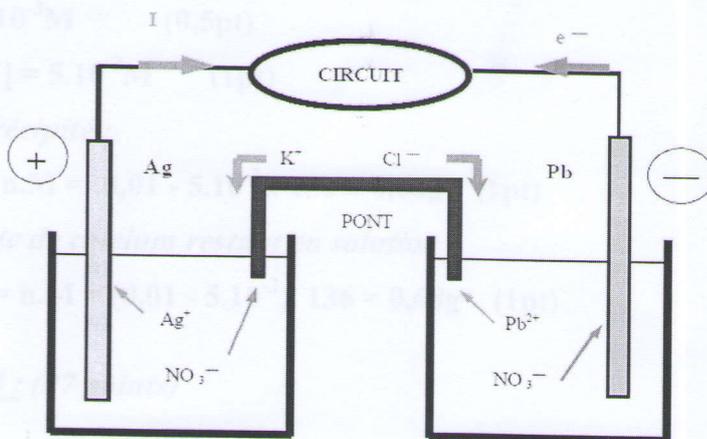
2.) On réalise une pile par l'association de 2 demi-piles :

Une demi-pile est obtenue en trempant *le métal* dans *sa* solution et on relie les 2 demi-piles par un *pont électrochimique*.

Schéma de la pile : (1pt)

E^0 le plus grand : pole + ; E^0 le plus petit : pole -

Le courant circule du + vers le - dans le circuit extérieur au générateur (pile).



$E^0_2 = +0,80 V > E^0_1 = -0,12 V$ ca implique que : $E^+ = E^0_2$ et $E^- = E^0_1$

F.e.m = $E^+ - E^- = +0,80 - (-0,12) = 0,92V$. (1pt)

3.) D'après les valeurs des potentiels : $E^0_1 < E^0_2$ \Rightarrow OX FORT : Ag^+
RED FORT : Pb

Equation de réaction aux électrodes : $Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2 e^-$

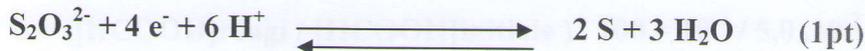
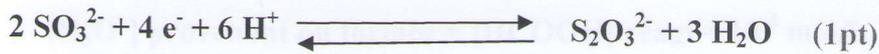
$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$ || x 2

Bilan total: $Pb + 2 Ag^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2 Ag$ (1pt)

B- le degré d'oxydation du soufre dans ces trois composés :

S: DO = 0 ; SO_3^{2-} : DO = +IV ; $S_2O_3^{2-}$: DO = +II (1pt)

Les demi équations redox correspondant aux couples $\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}$.



EXERCICE 02 : (06 points)

CaCl_2 $V_1 = 50 \text{ cm}^3$ $C_1 = 0,02 \text{ M}$; K_2SO_4 $V_2 = 50 \text{ cm}^3$ $C_2 = 0,02 \text{ M}$.

Calcul des concentrations : (1pt)

$$C_1' = C_1 \cdot V_1 / V_T = 0,01 \text{ M}$$

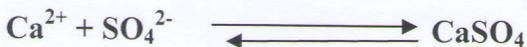
$$C_2' = C_2 \cdot V_2 / V_T = 0,01 \text{ M}$$

Concentration molaire des ions ne participant pas à la formation du précipité :

$$[\text{Cl}^-] = 2 C_1' = 0,02 \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

$$[\text{K}^+] = 2 C_2' = 0,02 \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

Concentrations en ions sulfate et calcium restant après la précipitation :



$$P_i = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-4} > K_s = 2,4 \cdot 10^{-5} \quad \text{donc il ya formation du précipité CaSO}_4. \quad (0,5\text{pt})$$

$$K_s = S^2 \Rightarrow S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (0,5\text{pt})$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad (1\text{pt})$$

La masse de précipité :

$$m_{\text{CaSO}_4 \text{ précipité}} = n \cdot M = (0,01 - 5 \cdot 10^{-3}) \cdot 136 = 0,68 \text{ g} \quad (1\text{pt})$$

Masse de sulfate de calcium restant en solution :

$$m_{\text{CaSO}_4 \text{ en solution}} = n \cdot M = (0,01 - 5 \cdot 10^{-3}) \cdot 136 = 0,68 \text{ g} \quad (1\text{pt})$$

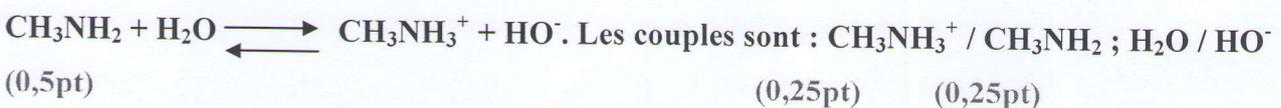
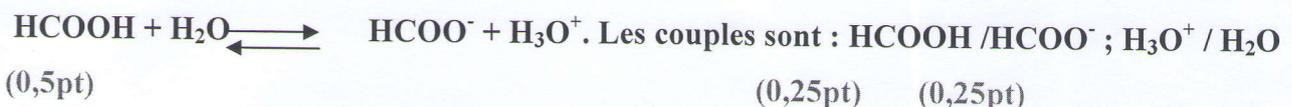
EXERCICE 03 : (07 points)

1- HCOOH et CH_3NH_2 s'agit d'un acide faible et d'une base faible dans l'eau, justifier.

$$\text{pH} = \text{Log Ca} = -\log(5 \cdot 10^{-2}) = 1,5 < 3 \quad \text{car } \text{pH} > -\log \text{Ca} \quad \text{il s'agit d'un acide faible.} \quad (0,5\text{pt})$$

$$\text{De même } \text{pH} = 14 + \log \text{Cb} = 14 - 1,09 = 12,91 > 11, \quad \text{il s'agit d'une base faible.} \quad (0,5\text{pt})$$

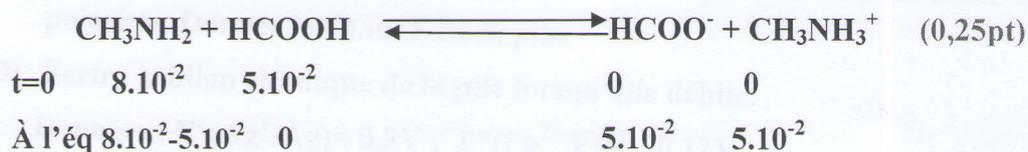
2- les réactions :



3- $[H_3O^+]$ provenant ou formée = $[HCOOH]$ réagi = 10^{-3} mol/L

$$\alpha = ([HCOOH]_{\text{réagi}} / [HCOOH]_{\text{initiale}}) \cdot 100 = 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-2} = 2 \% \quad (1\text{pt})$$

4- $K_{\text{eq}} = [HCOO^-] [CH_3NH_3^+] / [HCOOH][CH_3NH_2] \cdot [H_3O^+] / [H_3O^+] = K_{a1}/K_{a2} = 10^{(10,7 - 3,8)} = 10^{6,9} > 10^4$, c'est une réaction totale quantitative. (1pt)



Car HCOOH est un réactif limitant.

$$pH = pK_a + \log [CH_3NH_2] / [CH_3NH_3^+] = 10,7 + \log 3 \cdot 10^{-2} / 5 \cdot 10^{-2} = 10,7 - 0,22 = 10,48 \quad (1\text{pt})$$

Les espèces prédominantes majoritaires sont : $HCOO^-$; $CH_3NH_3^+$; CH_3NH_2 (restant).
 (0,25pt) (0,25pt) (0,25pt)