Université Mohammed V
Faculté des Sciences
Rabat

Département de Chimie

Filière : Sciences de la Matière Physique-Sciences de la Matière Chimie (SMPC)

Exercice 1 :

On considère une solution d'acide Nitreux (HNO_2 ; pKa=3,3) de concentration égale à 10^{-3} M.

1- Calculer le pH de cette solution.

2- Déterminer, à l'équilibre, les concentrations $[HNO_2]$, et $[NO_2^-]$.

3-On ajoute à 20 ml d'une solution de HNO_2 **1M**, 10ml d'une solution NaOH (**0,5M**). Calculer le pH du mélange obtenu.

	HNO_2 + H_2O ⇄	NO_2^- +	H_3O^+
initialement	10^{-3}	0	$[H_3O^+]_{eau}=\mathcal{E}$
Avancement	-X (-Cα)	+X(Cα)	+X (Cα)
Equilibre	0,001 - X	X	X

$[H_3O^+]_{eau}=\mathcal{E}$: Concentration des ions H_3O^+ qui proviennent de l'eau ($[H_3O^+]_{eau}= [OH^-]$). Elle est négligée si pH ≤ 6, 5.

1-Calcul du pH

$K_a = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]} = \frac{X^2}{0{,}001 - X}$; avec $K_a = 5.10^{-4}$

$$X^2 + K_a X - 0{,}001.K_a = 0$$

$$\Delta = K_a^2 + 0{,}004.K_a = 2{,}25.10^{-6} \Rightarrow \sqrt{\Delta} = 1{,}5.10^{-3} \Rightarrow X = 5.10^{-4} M \rightarrow pH = 3{,}30$$

2- Calcul des concentrations

$[HNO_2] = (0{,}001 - 5.10^{-4}) M = 5.10^{-4}.10^{-5} M$;

$[NO_2^-] = 5.10^{-4} M$

3- pH du mélange obtenu.

	HNO_2 + $NaOH$ ⇄	NO_2^- +	H_3O^+
initialement	$C_AV_A=2.10^{-2}$ $C_BV_B=5.10^{-3}$	0	$[H_3O^+]_{eau}=\mathcal{E}$
Avancement	- C_BV_B	+ C_BV_B	+ C_BV_B
Equilibre	C_AV_A - C_BV_B=0,015	5.10^{-3}	5.10^{-3}

V (en L)

On a un acide et sa base conjuguée

$$pH = pK_a + log\frac{[base]}{[acide]} = 3{,}3 + log\frac{5.10^{-3}}{0{,}015} = 2{,}82$$

Exercice 2:

A- Soit une solution saturée de $(Fe(OH)_3$ (pKs= 38) .

1-Calculer le pH de cette solution si on considère que les anions OH^- qui proviennent de la dissociation de l'eau ne sont pas négligés.

B- On considère une solution aqueuse qui contient les ions Cl^-, Br^-, et CrO_4^{2-} à des concentrations respectivement égales à 10^{-1}, 10^{-3}, et 1M. On ajoute progressivement et sans variation de volume, Ag^+ à cette solution.

1- Indiquer l'ordre de précipitation des anions considérés.

2- Calculer la concentration des ions Br^- et Cl^-, lorsque 90% de CrO_4^{2-} est précipité sous forme de Ag_2CrO_4.

Données : pKs(AgCl)=9,80 ; pKs(AgBr)=12,11 ; pKs(Ag_2CrO_4)=11,04

A)

	$Fe(OH)_3$,solide	⇄ Fe^{3+} +	$3OH^-$
initialement	solide	0	$[OH^-]_{eau}=\mathcal{E}$
Avancement	-S	+S	+3S
Equilibre	solide	S	$[OH^-]_{eau}$ +3S

Dissociation de l'eau négligée

$[OH^-] = [OH^-]_{eau} + 3S = 3S$ $\quad K_S = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = (S)(3S)^3 = 27.S^4 \rightarrow S = 1{,}39.10^{-10}$

$$[OH^-] = 3S = 4{,}16.10^{10} M \rightarrow pOH = 9{,}4 \; et \; pH = 4{,}6$$

On remarque que le milieu est acide, ce qui semble en contradiction avec la nature alcaline de l'hydroxyde dissous. S est très faible, ce qui fait que les ions OH^- qui proviennent de l'eau ne peuvent être négligés.

1- Dissociation de l'eau non négligée

$[OH^-] = [OH^-]_{eau} + 3S$ or $[OH^-]_{eau} = [H_3O^+] \Rightarrow [OH^-] = [H_3O^+] + 3S$

$[OH^-][H_3O^+] = [H_3O^+][H_3O^+] + 3S \times [H_3O^+]$

$Ke = [H_3O^+]^2 + 3S \times [H_3O^+]$ et **$[H_3O^+]^2 + 3S \times [H_3O^+] - Ke = 0$**

$\Delta = (3S)^2 + 4Ke = 4.10^{-14}$; $\sqrt{\Delta} = 2.10^{-7} \rightarrow$ **$[H_3O^+] = 10^{-8}$M et pH=8**

B)

1- Indiquer l'ordre de précipitation des anions considérés.

AgCl	Ag^+ +	Cl^- ⇄	AgCl↴
AgBr↴	Ag^+ +	Br^- ⇄	AgBr↴
Ag_2CrO_4↴	$2Ag^+$ +	$Cr_2O_4^{2-}$ ⇄	Ag_2CrO_4↴

$$K_S(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{Ks(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1{,}6x10^{-10}}{0{,}1} = 1{,}6x10^{-9}\ M \Rightarrow [\mathbf{Ag^+}]_{\mathbf{Cl}} = \mathbf{1{,}6x10^{-9}\ M}$$

$$K_S(AgBr) = [Ag^+][Br^-] \Rightarrow [Ag^+] = \frac{Ks(AgBr)}{[Br^-]} = \frac{7{,}76x10^{-13}}{0{,}001} = 7{,}76x10^{-10}\ M \Rightarrow [\mathbf{Ag^+}]_{\mathbf{Br}} = \mathbf{7{,}76x10^{-10}\ M}$$

$$K_S(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] \Rightarrow [Ag^+]^2 = \frac{Ks(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{9{,}12x10^{-12}}{1} = 9{,}12x10^{-12}\ M$$

$$\Rightarrow [\mathbf{Ag^+}]_{\mathbf{CrO_4}} = \mathbf{3{,}02x10^{-6}\ M}$$

On constate que $[Ag^+]_{Cl} < [Ag^+]_{Br} < [Ag^+]_{CrO_4}$

L'anion qui précipite le premier est celui qui nécessite $[Ag^+]$ la plus faible.

L'anion qui précipite le premier est Cl^-, suivi de Br^-, puis de CrO_4^{2-}.

2- Calculer la concentration des ions Br^- et Cl^-, lorsque 90% de CrO_4^{2-} est précipité sous forme de Ag_2CrO_4.

90% de CrO_4^{2-} précipité $\Rightarrow [CrO_4^{2-}] = 0{,}1x1M = 0{,}1M \Rightarrow [Ag^+]^2 = \frac{Ks(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{9{,}12x10^{-12}}{0{,}1} =$

$9{,}12x10^{-11}$ M$\Rightarrow$ $\mathbf{[Ag^+] = 9,55x10^{-6}\ M}$

$\mathbf{[Br^-]} = \frac{7{,}76x10^{-13}}{\mathbf{[Ag^+]}} = \frac{7{,}76x10^{-13}}{\mathbf{9,55x10^{-6}}} = 0{,}812x10^{-7}M \Rightarrow \mathbf{[Br^-] = 8,12x10^{-8}M}$

$\mathbf{[Cl^-]} = \frac{Ks(AgCl)}{\mathbf{[Ag^+]}} = \frac{1{,}6x10^{-10}}{\mathbf{9,55x10^{-6}}} = 1{,}67x10^{-5}M \Rightarrow \mathbf{[Cl^-] = 1{,}67x10^{-5}M}$

Exercice 3 :

Equilibrer, en milieu basique, la réaction d'oxydo-réduction suivante et indiquer l'oxydant et le réducteur.

$$\mathbf{HPO_3^{2-} + MnO_4^- \rightleftarrows PO_4^{3-} + MnO_4^{2-}}$$

$(MnO_4^- + 1e^- \rightleftarrows MnO_4^{2-})x2$

$HPO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + 3H^+ + 2e^-$

$2MnO_4^- + HPO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 3H^+$: milieu acide

$2MnO_4^- + HPO_3^{2-} + H_2O + 3OH^- \rightleftarrows 2MnO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 3H^+ + 3OH^-$: milieu basique

$\mathbf{2MnO_4^- + HPO_3^{2-} + 3OH^- \rightleftarrows 2MnO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 2H_2O}$: **milieu basique**

Exercice 4 :

On réalise la pile suivante :

$Ag(s)/Ag^+$ (0,2M)// Cd^{2+} (C=x)/Cd(s)

$E°(Ag^+/Ag)=0{,}80V$

La force électromotrice de cette pile est égale à **1,2V**, le pont salin est constitué de ($\mathbf{K^+}$, $\mathbf{NO_3^-}$), et la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement est égale à $\mathbf{5x10^{40}}$.

Lorsque la pile commence à fonctionner, les ions K^+ migrent vers l'électrode d'argent, et les ions NO_3^- migrent vers l'électrode de cadmium.

1- Écrire les demi- réactions aux électrodes, et donner la réaction de fonctionnement de cette pile.

2- Calculer $E°(Cd^{2+}/Cd)$.

3- Déterminer la concentration initiale (C) de Cd^{2+}.

1- Écrire les demi- réactions aux électrodes, et donner la réaction de fonctionnement de cette pile.

Les cations migrent vers la cathode et les anions vers l'anode.

Pour assurer l'électroneutralité, les ions K^+ migrent vers l'électrode d'argent, pour remplacer les cations Ag^+ qui ont réagit (réduction).

L'électrode Ag/Ag^+ constitue la cathode et celle Cd/Cd^{2+} constitue l'anode.

Electrode Ag/Ag^+ : Réduction

$Ag^+ + 1e^- \rightleftarrows Ag$

Electrode Cd/Cd^{2+}: Oxidation

$Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e^-$

Réaction de fonctionnement

$$\mathbf{2Ag^+ + Cd \rightleftarrows 2Ag + Cd^{2+}} \ : \ \Delta G^0_{global} = -2F(E^0_{(Ag^+,Ag)} - E^0_{(Cd^{2+},Cd)})$$

2- Calculer $E°(Cd^{2+}/Cd)$

On a à l'équilibre

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTLnK = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -RTLnK = -2F\left(E^0_{(Ag^+,Ag)} - E^0_{(Cd^{2+},Cd)}\right)$$

$$\frac{RT}{2F}LnK = \Delta E^0 \Leftrightarrow \Delta E^0 = \frac{0,06}{2}logK = 0,03xlog(5.10^{40}) = 1,22\ V$$

$$E^0_{(Ag^+,Ag)} - E^0_{(Cd^{2+},Cd)} = 1,22\ V \Leftrightarrow E^0_{(Cd^{2+},Cd)} = (0,80 - 1,22V) = -0,42V$$

3- Déterminer la concentration initiale (C) de Cd^{2+}.

$$f.e.m = \Delta E = E_{(Ag^+,Ag)} - E_{(Cd^{2+},Cd)} \Rightarrow E_{(Cd^{2+},\ Cd)} = E_{(Ag^+,\ Ag)} - \Delta E$$

$$E_{(Ag^+,\ Ag)} = E^0_{(Ag^+,\ Ag)} + 0,06x\ log\ [Ag^+] = 0,8 + 0,06xlog0,2 = 0,76\ V$$

$$E_{(Cd^{2+},\ Cd)} = E_{(Ag^+,\ Ag)} - \Delta E = 0,76V - 1,2V = -0,44\ V$$

$$E_{(Cd^{2+},\ Cd)} = E^0_{(Cd^{2+},\ Cd)} + 0,03xlog[Cd^{2+}] = -0,44V + 0,03xlog[Cd^{2+}]$$

$$0,03xlog[Cd^{2+}] = E_{(Cd^{2+},\ Cd)} - E^0_{(Cd^{2+},\ Cd)} = -0,44 + 0,42 = -0,02 \Leftrightarrow log[Cd^{2+}] = -0,67$$

$$[Cd^{2+}] = C = 0,21M$$