

Contrôle

Exercice N° 1:

- 1- Quel sera le point d'ébullition d'une solution constituée de 53 g de solvant et 3 g de soluté ayant une masse molaire de 388 g/mol. La température d'ébullition du solvant pur étant de 46,2°C et sa constante ébullioscopique est 2, 34°C.Kg/mol.
- 2- Deux compartiment (A) et (B) de 1 litre chacun, séparé par une membrane semi-perméable (M). En (A) on introduit 3,51 g de NaCl et 0,24 g d'urée. En (B), 35 mmoles de Na₂SO₄ totalement dissocié ainsi que 10 mmoles d'un électrolyte XY de degré de dissociation α .
 $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g/mol}$; $M(\text{urée}) = 60 \text{ g/mol}$.
 - Calculer α , sachant que les solutions dans les compartiments (A) et (B) sont isotoniques.
- 3- Une solution contenant 9,8 g d'un composé dans 35 g de solvant a un point de congélation de -46,79°C. quelle est la masse molaire de ce composé ? la température de congélation du solvant pur étant de $T_f = -22,99^\circ\text{C}$ et sa constante cryoscopique $K_{\text{cong}} = 30^\circ\text{C.Kg/mol}$.

Exercice N° 2 :

Calculer le pH des solutions de volume 1L obtenues en dissolvant et vérifier le résultat dans le diagramme de prédominance :

- 1- 0,30 mol d'acide acétique CH₃COOH + 0,20 mol de soude NaOH.
- 2- 0,010 mol de CH₃COOH + 0,015 mol de NH₃.
- 3- 0,45 mol d'acide chloroacétique CH₂ClCOOH + 0,30 mol de KOH + 0,10 mol d'acide HCl
Données : $pK_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 2,8$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$
 $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Exercice N° 3 :

A un litre d'une solution d'ions Ag⁺ de molarité 0,2 M, on ajoute 0,5 mole d'ions CN⁻ (en néglige la variation de volume). Il se forme le complexe [Ag(CN)₂]⁻ de constante de dissociation $K_d = 10^{-21}$.

- 1- Nommer le complexe [Ag(CN)₂]⁻.
- 2- Écrire l'équation de la réaction de formation globale de ce complexe.
- 3- Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de $P(\text{CN}^-) = -\log[\text{CN}^-]$.
- 4- Calculer la concentration de [Ag(CN)₂]⁻, [Ag⁺] et de [CN⁻] libres. Vérifier le résultat dans le diagramme P(CN⁻).

Exercice N° 4 :

Les ions fluorures F⁻, forment avec les ions baryum Ba²⁺, le sel peu soluble BaF₂.

- 1- Calculer la solubilité s de BaF₂ dans l'eau.
- 2- En tenant compte du caractère acido-basique de l'ion F⁻, établir l'expression de la solubilité, S' de ce sel en fonction de K_a, K_s et la concentration en ions H₃O⁺.
- 3- Calculer la valeur de S', ainsi que les concentrations des autres espèces en solution pour un pH = 1.
- 4- a partir de quelle valeur de pH, peut-on négliger l'effet du caractère acido-basique de l'ion fluorure sur la solubilité de ce sel
 $K_s(\text{BaF}_2) = 1,05 \cdot 10^{-6}$; $K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 10^{-3,2}$

Bon courage

solution du contrôle

Sol. 1 : 4,40 pts

1) $m_{\text{solvant}} = 53 \text{ g}$; $m_{\text{solute}} = 3 \text{ g}$, $M_B = 388 \text{ g/mole}$.

$T_{\text{éb solvant}} = 46,2^\circ \text{C}$, $K_{\text{éb}} = 2,34^\circ \text{C} \cdot \text{kg/mole}$.

$\Delta T_{\text{éb}} = T_{\text{éb(solution)}} - T_{\text{éb(solvant)}} = \frac{K_{\text{éb}} \cdot i \cdot m_B}{M \cdot m_{\text{solvant}} (\text{kg})}$ (0,40)

$\Rightarrow T_{\text{éb(solution)}} = T_{\text{éb(solvant)}} + \frac{K_{\text{éb}} \cdot i \cdot m_B}{M \cdot m_{\text{solvant}} (\text{kg})}$

$T_{\text{éb(solution)}} = 46,2 + \frac{2,34 \times 1 \times 3}{388 \cdot 53 \cdot 10^{-3}} = 46,54^\circ \text{C}$ (0,40)

2) A : 3,51 g NaCl + 924 g Meé

B : 35 mmole Na_2SO_4 + XY (10 mmole)

Les solutions A et B sont isoténiques $\Rightarrow \pi_A = \pi_B$ (0,40)

$\pi_A = RT \cdot 1000 (i_{\text{NaCl}} \cdot C_{\text{NaCl}} + i_{\text{Meé}} \cdot C_{\text{Meé}})$

$i_{\text{NaCl}} = 2$; $C_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}}$ (0,25) ; $i_{\text{Meé}} = 1$; $C_{\text{Meé}} = \frac{m_{\text{Meé}}}{M_{\text{Meé}}}$ (0,25)

$\Rightarrow \pi_A = RT \cdot 1000 \left[2 \times \frac{3,51}{58,5} + \frac{1 \times 924}{60} \right] = RT \cdot 1000 [0,124]$

$\pi_B = RT \cdot 1000 [i_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} + i_{\text{XY}} \cdot C_{\text{XY}}]$

$i_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 3$; $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,035 \text{ M}$; $i_{\text{XY}} = 1 + 4(n-1) = 1 + 4(2-1) = 1 + 4$ (0,25)

$C_{\text{XY}} = 10 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ M}$ (0,25)

$\pi_B = RT \cdot 1000 [3 \times 0,035 + (1+4) \cdot 0,01] = RT \cdot 1000 [0,115 + 0,014]$

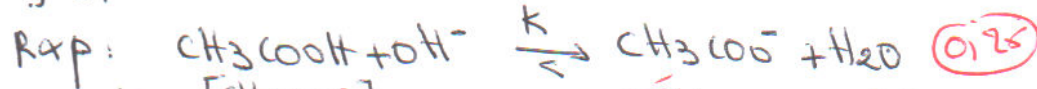
$\pi_A = \pi_B \Rightarrow 0,124 = 0,115 + 0,014 \Rightarrow 4 = \frac{0,124 - 0,115}{0,01} = 9,90$

3) $\Delta T_{\text{congé}} = \frac{K_{\text{congé}} \cdot i \cdot m_B}{M \cdot m_{\text{solv}} (\text{kg})}$ (0,40) 4 = 90% (0,25)

$\Rightarrow M = \frac{30 \times 1 \times 9,8}{(-22,99 + 46,79) \times 35 \times 10^{-3}} = 352 \text{ g/mole}$ (0,80)

Sol. 2e 6,00 pts

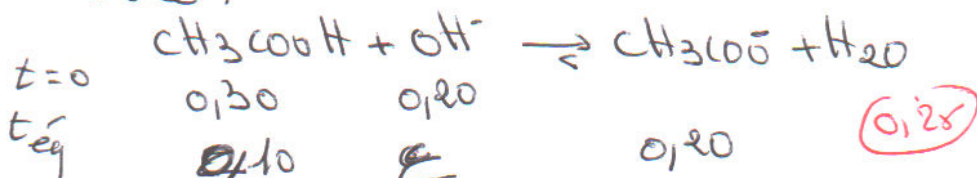
1) 0,30 mole CH_3COOH + 0,20 mole NaOH



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]} \cdot \frac{f_{\text{OH}^-}}{f_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-14}} = 10^{9,25}$$

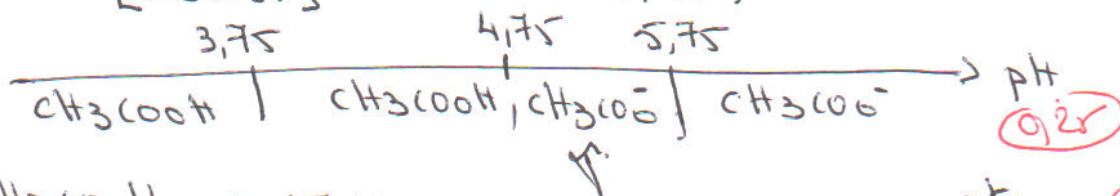
Rq quant (0,25)

bilan de matière :



$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ (0,25)

$$= 4,75 + \log \left(\frac{0,20}{0,10} \right) = 5,05$$



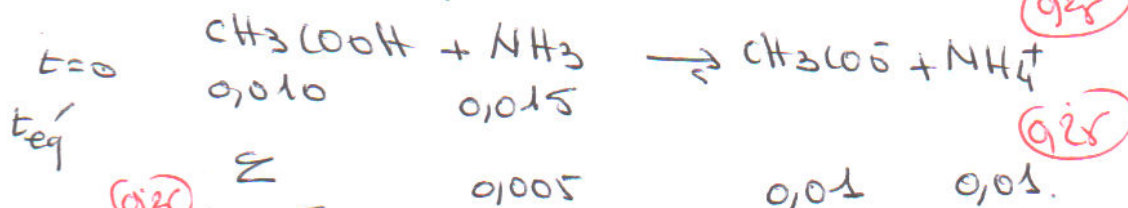
2) 0,010 mole CH_3COOH + 0,015 NH_3



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_3]} \cdot \frac{f_{\text{NH}_4^+}}{f_{\text{NH}_3}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-4,75}}{10^{-9,2}} = 10^{4,45}$$

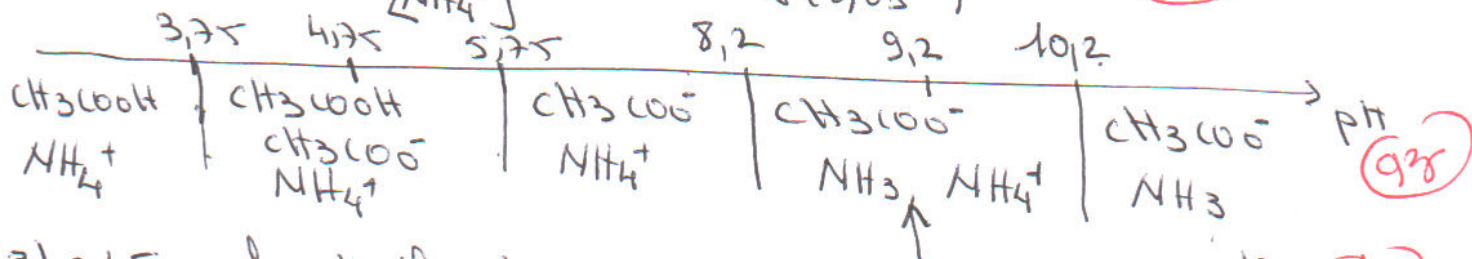
Rq quant (0,25)

le bilan de matière :

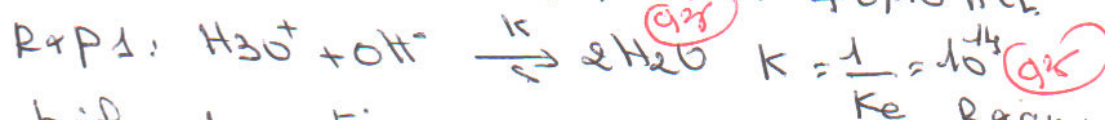


$\text{pH} = \text{pK}_2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ (0,25)

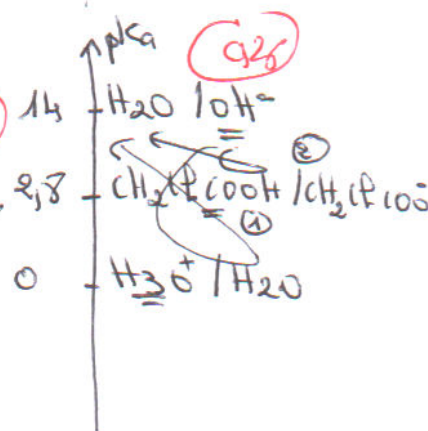
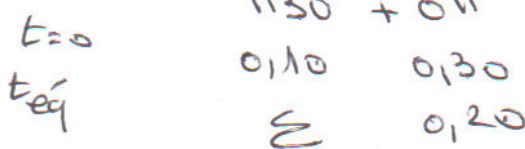
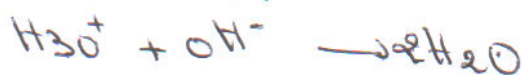
$$= 9,2 + \log \left(\frac{0,005}{0,01} \right) = 8,89$$



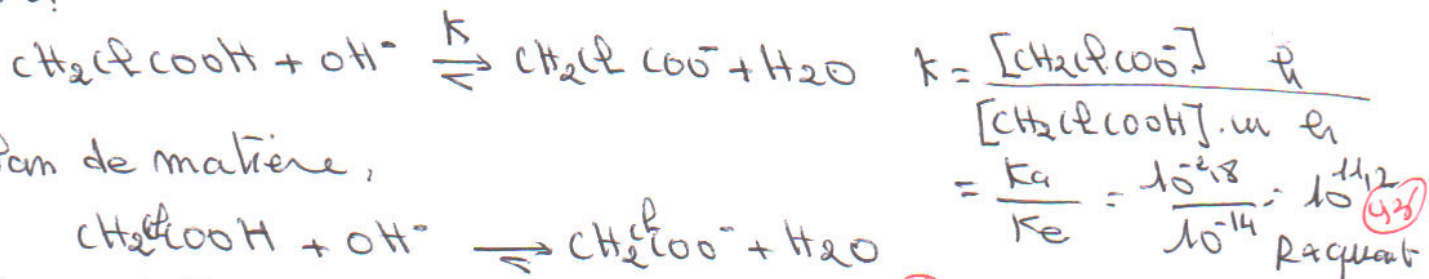
3) 0,45 mole $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ + 0,30 KOH + 0,10 HCl



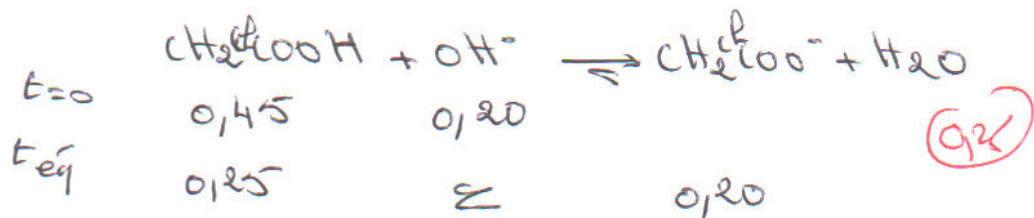
bilan de matière :



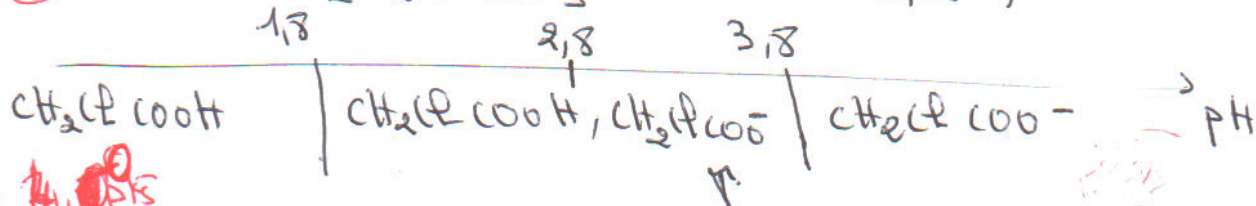
Rx p2:



le bilan de matière,



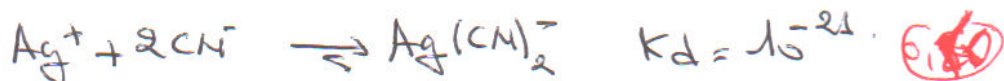
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]} = 2,8 + \log \left(\frac{0,20}{0,25} \right) = 2,70 \quad (0,2)$$



Sol 3, 4, 5

1) le complexe est: ion diglyano argentate (I) (0,50)

2) la réaction est:



$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \Rightarrow [\text{CN}^-] = \left[\frac{K_d [\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (0,10)$$

$$\log [\text{CN}^-] = \frac{1}{2} \left[\log K_d + \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} \right]$$

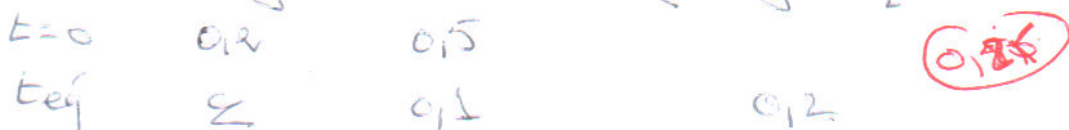
$$\text{p}(\text{CN}^-) = \frac{1}{2} \left[\text{p}K_d + \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]} \right] \quad (0,10)$$

$$\frac{1}{2}(\text{p}K_d - 1) = 10 \quad \frac{1}{2}\text{p}K_d = 10,5 \quad \frac{1}{2}(\text{p}K_d + 1) = 11$$



4) $K_f = 10^{21} \Rightarrow$ Rx quantitative (0,25)

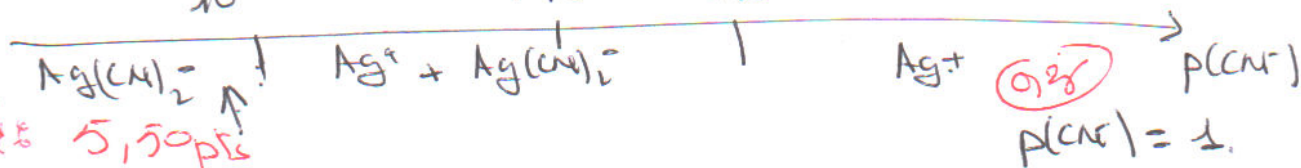
le bilan de matière est:



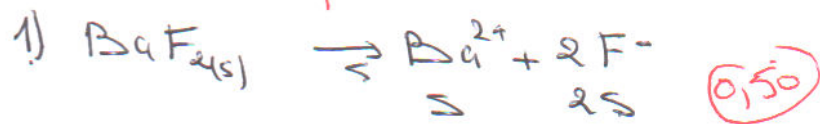
donc à l'équilibre $\Rightarrow [\text{CN}^-]_{eq} = 0,1 \text{ M}, [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 0,2 \text{ M} \quad (0,25)$

$$K_d = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2^-]} \Rightarrow [Ag^+] = K_d \cdot \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[CN^-]^2}$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-21} \times 0,2}{\left(\frac{0,1}{10}\right)^2} = 2 \times 10^{-20} \text{ M} \quad (0,5)$$

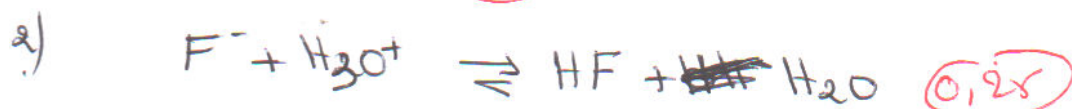


Sol 5,50 pts



$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3} = \left(\frac{1,05 \times 10^{-6}}{4}\right)^{1/3}$$

$$S = 6,40 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,50)$$

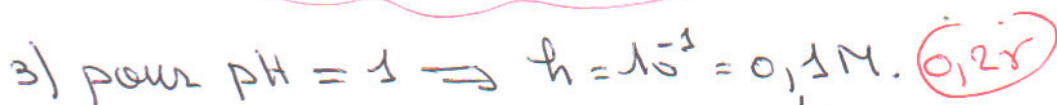


$$\bar{S} = [Ba^{2+}]; \quad 2\bar{S} = [HF] + [F^-] \quad (0,10) \quad K_a = \frac{h[F^-]}{[HF]} \quad (0,25)$$

$$2\bar{S} = [F^-] \left(1 + \frac{h}{K_a}\right) \Rightarrow [F^-] = \frac{2\bar{S}}{1 + \frac{h}{K_a}} \quad (0,25)$$

$$K_s = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2 = \bar{S} \left[\frac{2\bar{S}}{1 + \frac{h}{K_a}} \right]^2 = \frac{4\bar{S}^3}{\left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \bar{S} = \left[\frac{K_s \left(1 + \frac{h}{K_a}\right)^2}{4} \right]^{1/3} \quad (0,50)$$

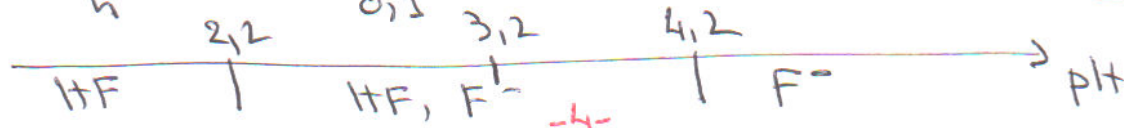


$$\bar{S} = \left[\frac{1,05 \times 10^{-6} \left(1 + \frac{0,1}{10^{-3,2}}\right)^2}{4} \right]^{1/3} = 0,187 \text{ M} \quad (0,10)$$

$$[Ba^{2+}] = \bar{S} = 0,187 \text{ M}; \quad 2\bar{S} = [HF] + [F^-] \quad (0,25)$$

$$pH = 1 \Rightarrow [HF] \gg [F^-] \Rightarrow [HF] = 2\bar{S} = 2 \times 0,187 = 0,374 \text{ M} \quad (0,25)$$

$$[F^-] = \frac{K_a [HF]}{h} = \frac{10^{-3,2} \times 0,374}{0,1} = 2,35 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (0,25)$$



on peut négliger l'effet du caractère
acido-basique de F^- à partir du

9.2

$$pH > pK_a + 1 = 4,2$$