

Examen – Chimie des Solutions
Durée 1h30**Exercice 1 (6 pts)**

Dans un bécher contenant une cellule conductimétrique, on verse différentes solutions de chlorure de sodium, de concentration molaire C variant de 1 mmol.L^{-1} à 10 mmol.L^{-1} . Toutes ces solutions sont à la même température $T = 25 \text{ °C}$. On applique entre les électrodes de la cellule une tension de valeur $U = 1,50 \text{ V}$. On mesure pour chaque solution l'intensité I du courant électrique qui traverse la cellule.

1) Pour la solution de concentration $C_4 = 4 \text{ mmol.L}^{-1}$, on mesure $I = 5,25 \text{ mA}$.

a- Exprimer et calculer la conductance de cette solution.

b- Exprimer et calculer la conductivité de cette solution. En déduire la constante de cette cellule.

2) A l'aide des mesures réalisées, on trace le graphe $G = f(C)$ (ci-dessous).

a- Placer le point correspondant à la solution précédente et tracer la courbe d'étalonnage.

b- À quelles conditions la fonction $G = f(C)$ est-elle une droite ?

3) On utilise maintenant une solution de sérum physiologique injectable diluée 25 fois, dont on veut connaître la concentration. On mesure (pour $U=1,50 \text{ V}$ et $T=25 \text{ °C}$) une intensité de courant $I_1 = 8,25 \text{ mA}$.

a- Quelle est la valeur de la conductance G_1 correspondant à l'intensité I_1 ?

b- Déduire graphiquement la valeur de la concentration C_1 de la solution de sérum physiologique diluée.

c- Quelle est, en réalité, la concentration C de la solution de sérum injectable ?

d- En déduire la concentration massique du sérum injectable. L'indication de l'étiquette est-elle vérifiée ?

Données :

à 25 °C : $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Le fabricant du sérum indique une concentration massique : étiquette = $9,0 \text{ g.L}^{-1}$ (à $\pm 5\%$ près)

Exercice 2 (8 pts)

L'acide propanoïque ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) est un conservateur (E280) utilisé dans des aliments industriels. On prépare une solution (S) par dissolution de 0,75 mole de l'acide propanoïque dans 1 litre d'eau. Après homogénéisation, le pH de la solution mesuré vaut 2,5.

1) Écrire l'équation de la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.

2) Calculer la constante d'acidité K_a du couple ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) et son pKa.

3) Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution.

4) Le pKa du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ vaut 3,75. L'acide propanoïque est-il un acide plus faible ou plus fort que l'acide formique (HCOOH) ?

5) On mélange 10 mL de solution de l'acide propanoïque de concentration $C_0 = 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ à un volume V_a d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration molaire égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

a- Écrire l'équation bilan de la réaction.

b- Quel est le volume V_a nécessaire pour réaliser une solution tampon dont le pH est égal au pKa du couple ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) ? *— dans un litre d'eau —*

6) On met en solution 0,5 mol du produit de la réaction entre l'acide propanoïque et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Quel est le pH de la solution.

7) On mélange 10 mL de solution de l'acide propanoïque de concentration $C_0 = 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 10 ml d'une solution HCl de concentration $0,75 \text{ mol/L}$. Quel est le pH de la solution obtenue.

Exercice 3 (6 pts)

La solubilité de l'arséniate de cuivre II $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ dans l'eau est de $1,74 \text{ g/L}$.

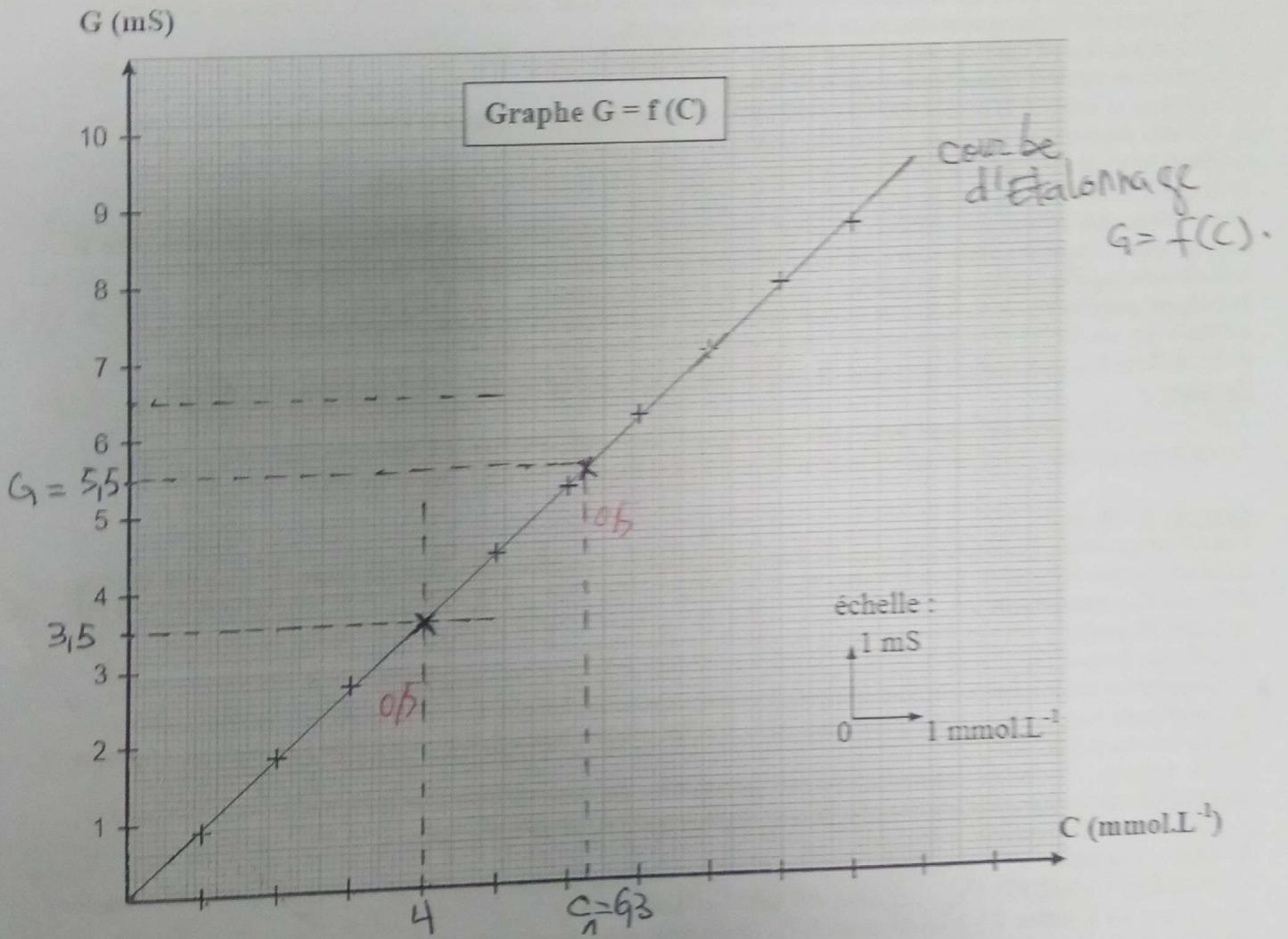
1- Calculer la solubilité molaire en mol/L de l'arséniate de cuivre II dans l'eau.

2- Donner l'expression et calculer le produit de solubilité de l'arséniate de cuivre II dans l'eau en supposant que les ions formés lors de la dissociation du solide ne réagissent pas avec l'eau. En déduire le pKs.

3- On mélange $V_1 = 10 \text{ mL}$ de solution de sulfate de cuivre II (CuSO_4) de concentration $C_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_2 = 40 \text{ mL}$ de solution d'arséniate de sodium Na_3AsO_4 de concentration $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Observet-on l'apparition d'un précipité ?

4- Même question si $C_1 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et C_2 reste inchangée ($C_2 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

Donnée : $M(\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2) = 468,43 \text{ g/Mol}$



exercice 1: (7 points)

① $C_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; $I = 5,25 \text{ mA}$; $U = 1,5 \text{ V}$

a- calcul de la conductance: $G = \frac{I}{U} = \frac{5,25 \cdot 10^{-3}}{1,5 \text{ V}} = 0,0035 \text{ S}$

b- calcul de la conductivité: $\gamma = \sum \lambda_i C_i = \lambda_{\text{Na}^+} [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} [\text{Cl}^-]$

$\gamma = (50,1 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 4 \text{ mol m}^{-3}) + (76,3 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \cdot 4 \text{ mol m}^{-3})$

$\gamma = 0,05 \text{ S m}^{-1}$

on a: $\gamma = kG \Rightarrow k = \frac{\gamma}{G} = \frac{0,05 \text{ S m}^{-1}}{0,0035 \text{ S}} = 14,44 \text{ m}^{-1}$

k : constante de cellule.

② sur le graphe $G = f(C)$.

a) le point ($C = 4 \text{ mmol}$ et $G = 3,5 \text{ mS}$) (voir graphe)

b) la fonction $G = f(C)$ est une droite pour des concentrations de NaCl faibles ($C \leq 10^{-2} \text{ mol/L}$)

③ $U = 1,5 \text{ V}$ $I_1 = 8,25 \text{ mA}$.

a) $G_1 = \frac{I_1}{U} = \frac{8,25 \cdot 10^{-3} \text{ A}}{1,5 \text{ V}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} = 5,5 \text{ mS}$

b) sur le graphe: pour $G_1 = 5,5 \text{ mS}$ $C_1 = 6,3 \text{ mmol}$

c) la solution commerciale a été diluée 25 fois:

$C = 25 C_1 = 25 \cdot 6,3 \cdot 10^{-3} = 0,158 \text{ mol/L}$

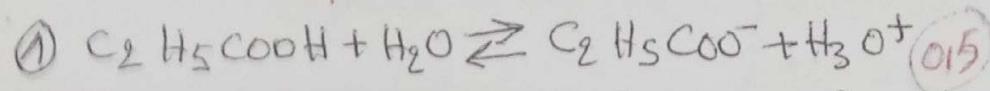
$m = C_M \cdot M(\text{NaCl}) = 0,158 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 58,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9,24 \frac{\text{g}}{\text{L}}$

d) étiquette $9 \pm 5\% \frac{\text{g}}{\text{L}} = 9 \pm 0,45 \frac{\text{g}}{\text{L}} = [8,55; 9,45] \frac{\text{g}}{\text{L}}$

$9,24 \in [8,55; 9,45] \text{ donc}$

l'étiquette est vérifiée

Exercice 2 (7p. 15)

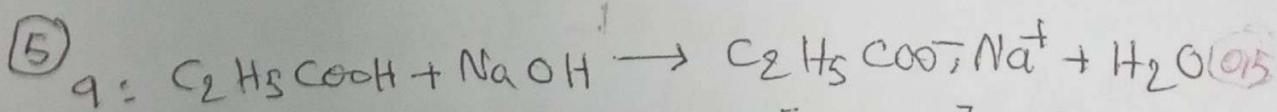


≈ 0	C_0	0	0
teq	$C_0 - X$	X	X

② K_a et pK_a : $pH = 2,5$; $C_0 = \frac{n}{V} = \frac{0,175 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,175 \text{ M}$.
 Acide faible: $pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$ car $pH \leq 6,5$ donc $pK_a = 4,875$ et $K_a = 10^{-4,875}$ (0,15)

③ $K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} = \frac{X^2}{C_0 - X}$; donc: $X^2 + K_a X - K_a C_0 = 0$
 $X = 0,003155 \text{ M} = [H_3O^+]$; $[C_2H_5COO^-] = X = 0,003155 \text{ M}$
 $[C_2H_5COOH] = C_0 - X = 0,171845 \text{ M}$; $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{0,003155} = 3,17 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ (0,15)

④ $pK_a(C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-) = 4,875 > pK_a(HCOOH/HCOO^-)$
 donc C_2H_5COOH est plus faible que $HCOOH$ (0,15)



b) solution tampon: $pH = pK_a + \log \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$ (0,15)

$pH = pK_a$ donc $pH - pK_a = 0$
 $\log \frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} = 0$ donc $\frac{[C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} = 1$ et $[C_2H_5COO^-] = [C_2H_5COOH]$

$\frac{n_{C_2H_5COO^-}}{V} = \frac{n_{C_2H_5COOH}}{V}$ (0,15)

1 mole de $C_2H_5COO^-$ fait réagir 1 mole de $NaOH$
 $n_{NaOH} = n_{C_2H_5COO^-} = n_{C_2H_5COOH} = V_0 C_0 = 10 \text{ L} \cdot 0,175 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1,75 \text{ mol}$
 $n_{NaOH} = 0,175 \text{ mol} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \Rightarrow V_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{C_{NaOH}} = \frac{0,175 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/L}} = 1,75 \text{ L} = 1750 \text{ mL}$
 $V_{NaOH} = 0,175 \text{ L} = 175 \text{ mL}$

⑥ le produit de réaction entre C_2H_5COOH et $NaOH$ est le sel: C_2H_5COONa (0,15)
 Sel d'Acide Faible et de Base Forte

$pH = \frac{1}{2} (pK_e + pK_a + \log C_0)$; pH d'une base faible
 $\Rightarrow pH \geq 7,5$
 $C_0 = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $pH = \frac{1}{2} (14 + 4,875 + \log C_0) = 9,28 > 7,5$ (0,15)

③ C_2H_5COOH ; $C_0 = 0,75 M$; $V_0 = 10 mL$

HCl ; $C_1 = 0,75 M$; $V_1 = 10 mL$

$$C'_0 = \frac{C_0}{2} = \overset{0,25}{0,375} M ; C'_1 = \frac{C_1}{2} = 0,375 M \overset{0,25}{}$$

$C'_0 = C'_1$ donc la pH du mélange est celui de l'Acide

$$\text{Fort: } pH = -\log C'_1 = -\log \overset{0,25}{0,375} = \overset{0,25}{9,42} \leq 6,5.$$

Exercice 3 (6 points)

① la solubilité molaire en $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$$\text{on a : } S_{\text{molaire}} = \frac{S_{\text{massique}}}{M} = \frac{1,74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{468,43 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$S = 0,0037 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

② calcul de K_S :

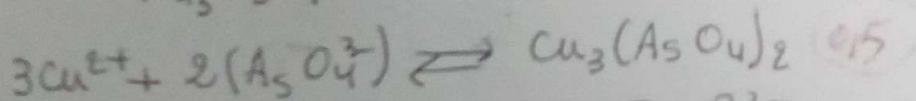
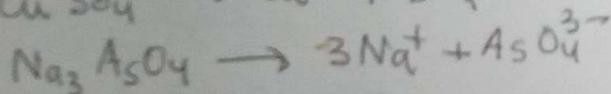
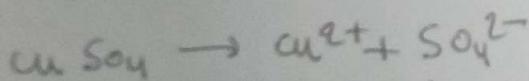


$$K_S = [\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = (3s)^3 \cdot (2s)^2 = 27s^3 \cdot 4s^2 = 108s^5$$

$$K_S = 108(0,0037)^5 = 7,489 \cdot 10^{-11}$$

$$pK_S = -\log K_S = -\log 7,489 \cdot 10^{-11} = 10,125$$

③ $V_1 = 10 \text{ mL}$ de CuSO_4 de $c_1 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ avec
 $V_2 = 40 \text{ mL}$ de Na_3AsO_4 de $c_2 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.



il y'aura précipité si $[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 > K_S$

$$\text{dans le mélange : } c_1 V_1 = c'_1 V'_1 \Rightarrow c'_1 = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{50}$$

$$c'_1 = [\text{Cu}^{2+}] = 0,0032 \text{ M}$$

$$c'_2 = [\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 40}{50} = 0,016 \text{ M}$$

$$K_S = 7,489 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{Cu}^{2+}]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]^2 = [0,0032]^3 [0,016]^2 = 8,38 \cdot 10^{-12} < K_S$$

pas de précipité

④ $C_1 = 8 \cdot 10^{-2} M$ $V_1 = 10 \text{ mL}$
 $C_2 = 2 \cdot 10^{-2} M$ $V_2 = 40 \text{ mL}$

$$C'_1 = \frac{C_1 V_1}{V_t} = \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{50} = 0,16 \text{ mol/L} \quad (0,125)$$

$$C'_2 = 0,16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$(0,16)^3 (0,16)^2 = (0,16)^5 = 1,04 \cdot 10^{-9} > K_s \quad (0,125)$$

il y a précipité

$$(0,125)$$