

## EXAMEN DE CHIMIE ANALYTIQUE

### EXERCICE 1 : (08points)

A- Quels volumes faut-il mélanger, à partir de deux solutions de HCl ayant respectivement les concentrations 0,75M et 3M, pour obtenir 200ml de solution 1,5M.

B- On considère une solution aqueuse d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec  $K_b=1,8 \cdot 10^{-5}$  et  $\alpha=1,3\%$ .

1. calculer la concentration molaire de la solution.
2. quelle est la nouvelle valeur du coefficient de dissociation  $\alpha$  si la solution est 10fois plus concentrée.
3. calculer le pourcentage de  $\text{NH}_4\text{OH}$  non dissocié si on ajoute une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 0,05N (totalement dissociée).

C- Déterminer le volume  $V_b$  de solution d'éthanoate de sodium, de concentration molaire  $C_b=0,5$  mol/l, faut-il ajouter à  $V_a=100$ ml de solution d'acide éthanoïque de concentration molaire  $C_a=2$ mol/l pour obtenir une solution tampon de  $\text{pH}=4$ .  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)=4,74$ .

### EXERCICE 2 : (08points)

A-  $\text{BaCO}_3$  est un sel peu soluble,  $\text{p}K_s=8,3$ . sachant que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est un diacide avec les constantes d'acidité suivantes :  $\text{p}K_{a1}=6,4$  ;  $\text{p}K_{a2}=10,3$ .  $n(\text{BaCO}_3) = 197 \text{ g/mol}$

1. Exprimer la solubilité  $S$  de  $\text{BaCO}_3$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,  $K_s$ ,  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ .
2. Tracer le diagramme de prédominance des espèces pour le diacide  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .
3. Donner l'expression de  $\log S=f(\text{pH})$  pour  $7,5 < \text{pH} < 9$ .
4. Déterminer la valeur du  $\text{pH}$  nécessaire pour pouvoir dissoudre 50mg de carbonate de baryum dans 100ml d'eau.

B- On dispose d'un mélange de sels :

- De calcium,  $[\text{Ca}^{2+}]=10^{-1}\text{M}$ .  $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)=1,31 \cdot 10^{-6}$ .
- D'aluminium,  $[\text{Al}^{3+}]=10^{-2}\text{M}$ .  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3)=5 \cdot 10^{-33}$ .

A quel  $\text{pH}$  doit-on se placer pour obtenir la séparation optimale de ces deux ions, l'un précipitant sous forme d'hydroxyde, l'autre autant en solution.

### EXERCICE 3: (04 points)

A un litre de solution de  $\text{Co}^{2+}$  de molarité 0,1M, on ajoute 1mole de cyanure de potassium KCN(on négligera la variation de volume) pour donner un complexe hétérocoordiné de constante de dissociation  $K_{d1}=10^{-19}$ .

1. Ecrire la réaction de complexation et nommer le complexe correspondant.
2. Calculer les concentrations des espèces en solution à l'équilibre.

A la solution du complexe formé, on ajoute des ions  $\text{Co}^{3+}$  pour obtenir un autre complexe de constante de formation de  $10^{44}$ .

1. Ecrire la réaction et nommer le complexe correspondant.
2. Calculer la constante de dissociation de ce complexe et déduire le complexe le plus stable.



## Analytique

Exercice n° 01 (08 pts)

$$A) - C_1 = 0,75 M \quad C_2 = 3 M \quad C_f = 1,5 M$$

$$V_1 = ? \quad V_2 = ? \quad V_f = 200 \text{ ml}$$

$$\left. \begin{array}{l} C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_f V_f \\ V_1 + V_2 = V_f \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} 0,75 V_1 + 3 V_2 = 1,5 \times 200 \\ V_1 + V_2 = 200 \\ \Rightarrow V_1 = 200 - V_2 \end{array}$$

$$0,75(200 - V_2) + 3 V_2 = 300$$

$$-0,75 V_2 + 3 V_2 = 300 - 150 = 150 \Rightarrow V_2 = \frac{150}{2,25} = 66,66 \text{ ml}$$

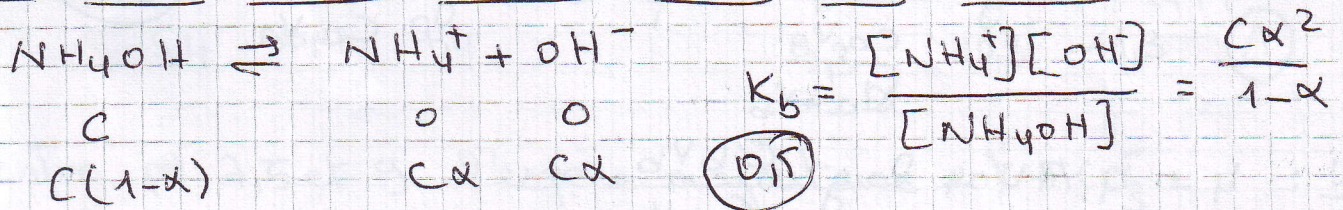
$$V_1 = 200 - V_2 = 200 - 66,66 = 133,33 \text{ ml}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} V_1 = 133,33 \text{ ml} \\ V_2 = 66,66 \text{ ml} \end{array}}$$

(0,5)

(0,5)

$$B) - \text{NH}_4\text{OH} ; K_b = 1,8 \cdot 10^{-5} ; \alpha = 1,3\%$$

1/ calcul de la concentration molaire de la solution :

(0,5)

$$\Rightarrow C = \frac{K_b(1-\alpha)}{\alpha^2} \Rightarrow \boxed{C = 0,1 \text{ mol/l}} \quad (\text{avec } \alpha = 0,013)$$

(0,5)

2/ calcul de  $\alpha'$  pour  $C' = 10C$  :

$$C' = 10C = 1 M \quad K_b = \frac{C'\alpha'^2}{1-\alpha'} \quad (\alpha' \text{ négligeable devant } 1)$$

(0,5)

 $\alpha' < \alpha$ 

$$\Rightarrow K_b = C'\alpha'^2 \Rightarrow \alpha' = \sqrt{\frac{K_b}{C'}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{1}} = 4,24 \cdot 10^{-3}$$

$$\boxed{\alpha' = 4,24 \cdot 10^{-3}}$$

(1)

3/ calcul du % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  non dissocié :



On ajoute  $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl} = C_s \Rightarrow [\text{NH}_4^+] \text{ augmente}$  (2)

dans la solution.

ainsi  $K_b = \frac{([\text{NH}_4^+]_{\text{NH}_4\text{OH}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{NH}_4\text{Cl}}) [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(C\alpha'' + C_s)(C\alpha'')}{C(1-\alpha'')}$

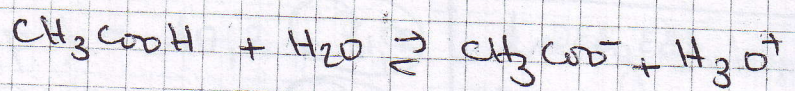
$K_b(1-\alpha'') = C\alpha''^2 + C_s\alpha'' \Rightarrow \alpha'' = 0,0358\%$  (0,5)

$[\text{NH}_4\text{OH}]_{\text{non dissocié}} = C(1-\alpha'') = 0,1(1-0,000358) \approx 0,09996 \text{ mol}$

ainsi 0,1 mole  $\rightarrow$  0,09996 mol non dissocié  
100 moles  $\rightarrow$  x

$x = 99,96\%$  (0,5)

c/  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,74 ; \text{pH} = 4$



pH d'une solution tampon :  $\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$  (0,5)

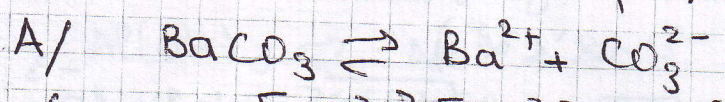
$\text{pH} = pK_a + \log \frac{\frac{C_b V_b}{V_a + V_b}}{\frac{C_a V_a}{V_a + V_b}} = pK_a + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$  (0,5)

A.N :  $4 = 4,74 + \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a}$

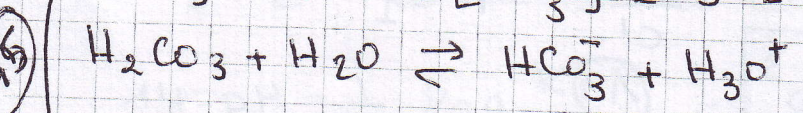
$\Rightarrow \log \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = 4 - 4,74 = -0,74$

$\Rightarrow \frac{C_b V_b}{C_a V_a} = 0,182 \Rightarrow V_b = 72,8 \text{ ml}$  (1)

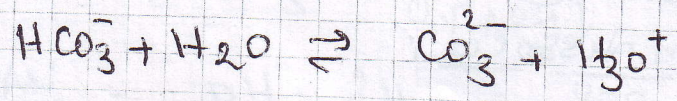
Exercice N° 02 : (08 pts)



$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = s^2 = 10^{-8,3}$



$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,4}$



$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3}$



1/ expression de la solubilité en fonction de  $[H_3O^+]$ ;  $K_s$ ;  $K_{a1}$ ;  $K_{a2}$  (3)

Conservation de masse:

$$[CO_3^{2-}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (0,5)$$

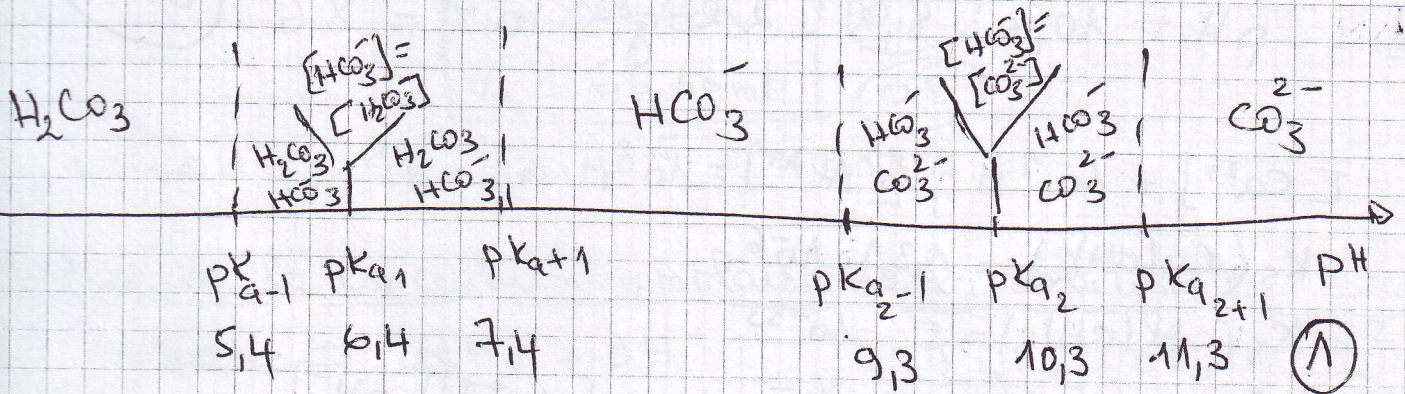
$$S = [CO_3^{2-}] \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

$$S^2 = K_s \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)$$

(1)

$$S = \sqrt{K_s \left( 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} \right)}$$

2/ Le diagramme de prédominance des espèces:



(1)

3/ entre pH 7,5 et 9 l'espèce majoritaire est  $HCO_3^-$

alors l'équation devient  $S^2 = K_s \left( \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}} \right)$

$$S = \sqrt{K_s \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}}} \quad (0,5)$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log \left( K_s \cdot \frac{10^{-pK_{a2}}}{10^{-pH}} \right) = \frac{1}{2} \log K_s + \frac{1}{2} \log 10^{-pK_{a2}} - \frac{1}{2} \log 10^{-pH}$$

$$\log S = \frac{1}{2} \log K_s + \frac{1}{2} pK_{a2} - \frac{1}{2} pH$$

$$\log S = \frac{1}{2} pK_{a2} - \frac{1}{2} (pK_s + pH)$$

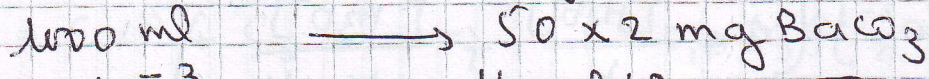
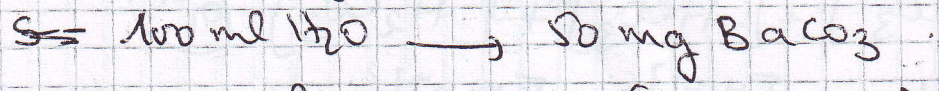
(0,5)



4/ Détermination du pH nécessaire pour pouvoir dissoudre

50 mg de BaCO<sub>3</sub> dans 100 ml d'eau :

pour dissoudre 50 mg de BaCO<sub>3</sub> dans 100 ml d'eau.



$s = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g}}{197} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  (0,5)

l'eau a un pH environ 7 ; aussi on prend l'expression ci dessus :

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a2} - \frac{1}{2} \text{pK}_s - \frac{1}{2} \text{pH}$

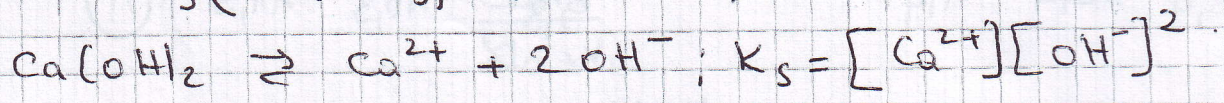
$\Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{pK}_{a2} - \text{pK}_s - 2 \log s}$

AN :  $\text{pH} = 10,3 - 8,3 - 2 \log 5 \cdot 10^{-4} = 8,6$  (0,5)

B/  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-1} \text{ M} ; [\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$

$K_s(\text{Ca(OH)}_2) = 1,31 \cdot 10^{-6}$

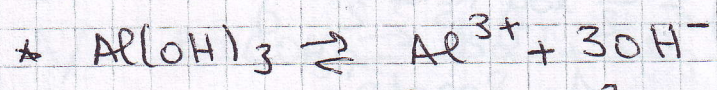
$K_s(\text{Al(OH)}_3) = 5 \cdot 10^{-33}$



$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{K_s / [\text{Ca}^{2+}]}$  (1)

$14 - \text{pH} = -\frac{1}{2} \log K_s + \frac{1}{2} \log [\text{Ca}^{2+}]$

$\text{pH} = 14 + \frac{1}{2} \log \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 11,56$



$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = \left( \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} \right)^{1/3}$  (1)

$14 - \text{pH} = \frac{1}{3} \log \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}$

AN :  $\text{pH} = 14 + \frac{1}{3} \log \frac{5 \cdot 10^{-33}}{10^{-2}} = 3,9$



Pour la séparation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ , on se place dans une région de pH variant entre 3,9 et 11,56. (5)

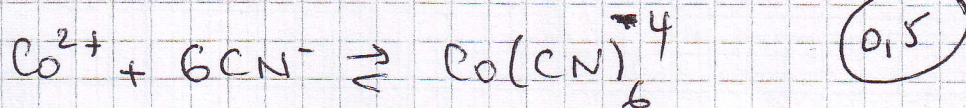
car pour  $\text{pH} > 3,9$ ,  $\text{Al}^{3+}$  précipite et pour  $\text{pH} < 11,56$   $\text{Ca}^{2+}$  ne précipite pas

$$\boxed{\text{d'où } 3,9 < \text{pH} < 11,56}$$

(1)

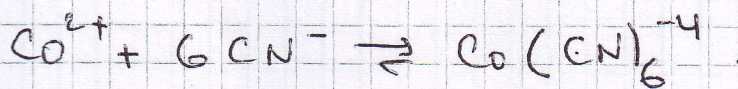
Exercice N° 03: (04 pts)

1/ la réaction de complexation:



le nom du complexe: ion Hexacyanocobaltate II (0,5)

2/ calcul des concentrations des espèces en solution à l'équilibre:



$$c \quad 1$$

$$\underbrace{c-x}_\xi \quad 1-6x \quad 0,1 \text{ M}$$

puisque  $\text{p}K_{D_1} > 5$  on peut mettre  $[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,1 \text{ M}$ . (0,5)

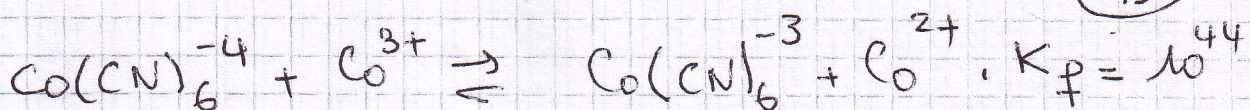
$$[\text{CN}^-] = 1 - 6x = 1 - 6 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ M} \quad (0,5)$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \xi$$

$$K_D = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}]} = \frac{\xi (0,4)^6}{0,1} = 10^{-19}$$

$$\Rightarrow [\text{Co}^{2+}] = \xi = \frac{0,1 \cdot 10^{-19}}{(0,4)^6} = 2,44 \cdot 10^{-15} \text{ M} \quad (0,5)$$

3/ la réaction de com. (0,5)



le nom du complexe:  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ : ion hexacyanocobaltate III (0,5)



Calcul de la constante de dissociation de ce complexe.

6

$$K_D = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{10^{44}} = 10^{-44}$$

0,25

le complexe le plus stable est le  $Co(CN)_6^{-3}$  puisque  $K_{f2} > K_{f1}$

0,25

ou