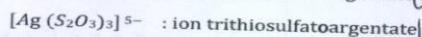
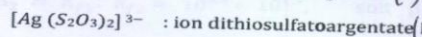
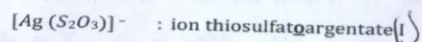


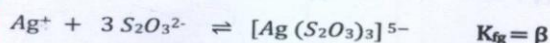
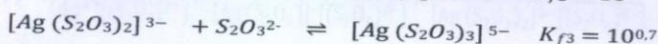
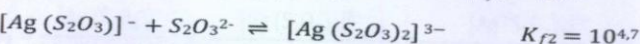
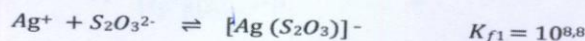
Corrigé de l'EMD de Chimie analytique

Exercice 1 :

1) Nomenclature des complexes



2) Les équations des réactions de formation successive de ces complexes, ainsi l'équation de formation globale :



3) Les constantes de dissociation successives correspondantes, et calculer la constante de dissociation globale

$$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$$

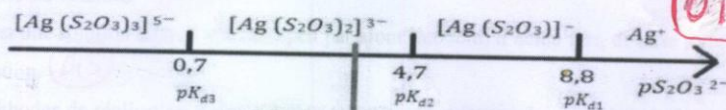
$$K_{d1} = \frac{1}{K_{f1}} = \frac{1}{10^{8,8}}, K_{d1} = 10^{-8,8}$$

$$K_{d2} = \frac{1}{K_{f2}} = \frac{1}{10^{4,7}}, K_{d2} = 10^{-4,7}$$

$$K_{d3} = \frac{1}{K_{f3}} = \frac{1}{10^{0,7}}, K_{d3} = 10^{-0,7}$$

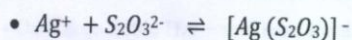
$$\text{Constante de dissociation globale } K_D = \prod_{i=1}^3 K_{di} \quad K_D = 10^{-14,2}$$

4) Diagramme de prédominance :

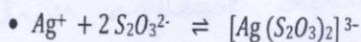


à $pI=3$, le complexe se trouve sous la forme $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$

5) Constantes de formation globale :

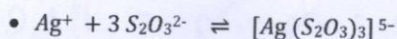


$$\beta_1 = \frac{[Ag(S_2O_3)]^-}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]} = K_{f1} = 10^{8,8}$$



$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \times \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

$$\Rightarrow \beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2} = 10^{8,8} \cdot 10^{4,7}, \text{ soit } \beta_2 = 10^{13,5}$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3}$$

$$\beta_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \times \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} \times \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

$$\Rightarrow \beta_3 = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \quad \beta_3 = 10^{8,8} \times 10^{4,7} \times 10^{0,7}, \beta_3 = 10^{14,2}$$

Questions de cours

- Un **acide de Bronsted** est une substance capable de donner un ou plusieurs protons sous forme H^+ à une autre substance : c'est un **donneur de proton**.

Exemples : R-COOH , H_2O , HNO_2 , H_3O^+ (deux exemples)

- Une **base de Bronsted** est une substance capable de capter un ou plusieurs protons sous forme d'ions H^+ provenant d'une autre substance, c'est un **accepteur de proton**.

Exemples : NH_3 , H_2O , R-COO^- , OH^- (deux exemples)

b) $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ $\text{pK}_a = 0$

$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ $\text{pK}_a = 14$

c) **Solution tampon**: c'est un mélange d'un acide faible et sa base conjuguée en proportions égales ou voisines.

C'est une solution dont le pH varie peu par ajout (modéré) d'acide fort, de base forte ou par dilution.

Méthodes de réalisation d'une solution tampon: on mélange des quantités égales ou voisines de:

- Acide faible HA + un sel NaA , (mélange d'acide faible HA et sa base conjuguée A^-)

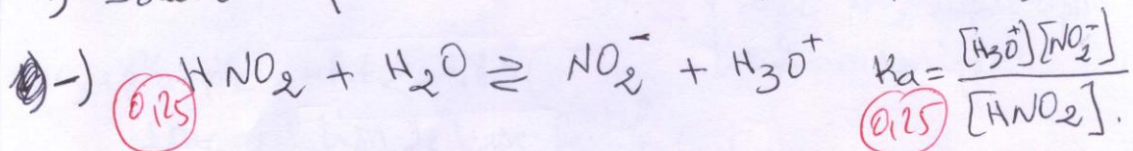
- Ou Acide faible HA + une base forte OH^- , (mélange d'acide faible HA et sa base conjuguée A^-)

- Ou Base faible B + acide fort H_3O^+ , (mélange d'acide faible BH^+ et la base B).

Exercice 2 (7,5)

3

1) solution aqueuse d'acide nitreux (HNO_2 , $pK_a = 3,3$).



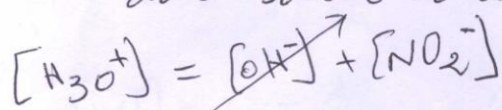
$C_1 = 0,1 \text{ M} : pC_1 - pK_a = 1 - 3,3 = -2,3 < -1,83$

donc solution d'acide faible.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_1) = \frac{1}{2}(3,3 + 1) = 2,15$$

$C_2 = 10^{-3} \text{ M} : pC_2 - pK_a = 3 - 3,3 = -0,3$

donc solution d'acide de force moyenne



milieu acide $[\text{OH}^-]$ négligeable
devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$

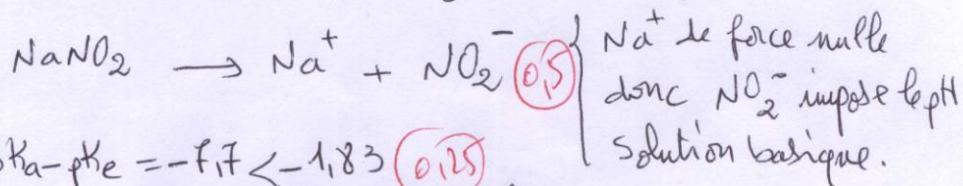
$$C_2 = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

$$C_2 = [\text{HNO}_2] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{HNO}_2] = C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_2 = 0$$

$$\begin{cases} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2}}{2} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{cases} \Rightarrow \text{pH} = 3,3$$

2) solution de NaNO_2 , $C_3 = 10^{-1} \text{M}$.



$$pC_3 + pK_a - pK_e = -7.7 < -1.83$$

donc solution de base faible.

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C_3) = 8.15$$

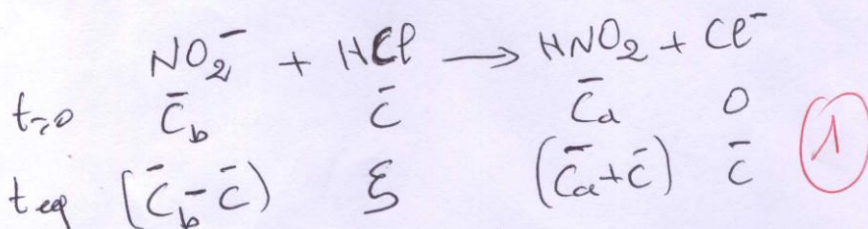
3) $V_T = 250 \text{ mL}$

$$\begin{cases} \bar{C}_a = \frac{0.1 \times 100}{250} = 0.04 \text{ M} \\ \bar{C}_b = \frac{0.1 \times 150}{250} = 0.06 \text{ M} \end{cases}$$

présence de l'acide et sa base conjuguée $\Rightarrow \text{pH} = pK_a + \log \frac{\bar{C}_b}{\bar{C}_a}$

$$\text{pH} = 3.3 + \log \frac{0.06}{0.04} = 3.47$$

4) $[\text{HCl}] = \bar{C} = \frac{10^{-3}}{250 \times 10^{-3}} = 0.004 \text{ M}$



$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{(\bar{C}_b - \bar{C})}{(\bar{C}_a + \bar{C})} = 3.3 + \log \frac{0.06 - 0.004}{0.04 + 0.004}$$

$$\text{pH} = 3.40$$

$\Delta \text{pH} = 3.47 - 3.40 = 0.07$ } très faible variation du pH
donc la solution s'est
une solution tampon.