



Université Mohammed V  
Faculté des Sciences  
Rabat

Département de Chimie

Filière Sciences de la Matière Physique-Sciences de la Matière Chimie (SMPC2)

Contrôle Final (Session Printemps)

Module : Chimie des Solutions

I- 1) L'acide HCl peut-il exister dans l'eau ? Pourquoi ?

2) La base  $\text{NH}_3$  peut-elle exister dans l'eau ? Pourquoi ?

II- Données :  $\text{p}K_a(\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} / \text{CH}_2\text{ClCO}_2^-) = \text{p}K_{a1} = 4,8$  ;  $\text{p}K_b(\text{HBO}_2 / \text{BO}_2^-) = \text{p}K_{b2} = 4,8$  ;  $K_e = 10^{-14}$ .

Soit une solution (A) molaire (1M) d'acide chloroacétique ( $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ ).

1- Ecrire la réaction de dissociation de  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ , dans l'eau.

2- Calculer, en justifiant votre réponse, le coefficient de dissociation  $\alpha$  de cet acide, ainsi que le pH la solution en question.

3- Calculer, dans ce cas, la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenant de la dissociation de l'eau.

4- A 10 ml de la solution (A), on ajoute 10 ml d'une solution 0,5M de  $\text{NaBO}_2$ .

a) Ecrire la réaction de neutralisation, qui a lieu dans ces conditions.

b) Exprimer la constante d'équilibre, K, de cette réaction en fonction de la constante d'acidité  $K_{a1}$ , de basicité  $K_{b2}$ , et du produit ionique,  $K_e$ , de l'eau.

c) Calculer le pH du mélange ainsi obtenu.

II- Données :  $\text{p}K_s(\text{PbF}_2, \text{solide}) = 7,44$  ;  $\text{p}K_s(\text{PbI}_2, \text{solide}) = 7,86$  ;  $\text{p}K_s(\text{PbSO}_4, \text{solide}) = 8$

A) On considère une solution aqueuse qui contient les ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  à des concentrations initiales respectivement égales à 0,1M. On ajoute progressivement et sans variation de volume,  $\text{Pb}^{2+}$  à cette solution.

1) Indiquer l'anion qui précipite en premier.

2) Déterminer les concentrations  $[\text{F}^-]$  et  $[\text{SO}_4^{2-}]$  lorsque la moitié des ions iodures ( $\text{I}^-$ ) est précipitée sous forme de  $\text{PbI}_2$ .

B) On considère une solution saturée de  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  dont la concentration  $[\text{Zn}^{2+}]$  est égale à  $4,8 \cdot 10^{-7}\text{M}$ . Calculer  $\text{p}K_s(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2)$ .

III Données :  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$

Soit la pile suivante :

$\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}(0,2\text{M}) / \text{Fe}^{2+}(0,1\text{M}) // \text{Cu}^{2+}(0,5\text{M}) / \text{Cu}$

1- Calculer la f.em ( $\Delta E$ ) de la pile

2- Donner la réaction de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

3- Après une certaine durée de fonctionnement, le potentiel de l'électrode  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  devient égal à 0,75V. Déterminer dans ces conditions, la force électromotrice de la pile considérée.

## Corrigé

- I- 1)** L'acide HCl est un acide fort. IL ne peut pas exister dans l'eau parce qu'il est totalement dissocié.  
 2) NH<sub>3</sub> est une base faible. Elle ne se dissocie pas totalement. Elle existe donc dans l'eau.

### II

- 1- Réaction de dissociation de CH<sub>2</sub>ClCO<sub>2</sub>H, dans l'eau.**

L'acide CH<sub>2</sub>ClCO<sub>2</sub>H est un acide faible. Il se dissocie donc partiellement selon la réaction :



- 2- Calcul du coefficient de dissociation  $\alpha$  et du pH de la solution en question.**

L'avancement de la réaction est :

	CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	CH <sub>2</sub> ClCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
initialement	C <sub>0</sub>		0
Avancement	-x= -(C <sub>0</sub> α)		+x
Equilibre	C <sub>0</sub> -C <sub>0</sub> α		C <sub>0</sub> α

Lorsque la dissociation de H<sub>2</sub>O est négligeable on a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha + \varepsilon \approx C_0\alpha, \text{ ce qui permet d'écrire : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]$$

L'expression de la constante d'acidité K<sub>a</sub> est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]} = \frac{C_0\alpha^2}{(1-\alpha)} \rightarrow \frac{K_a}{C_0} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

$\frac{K_a}{C_0} = I$  est le facteur de dissociation

$$\alpha^2 = I(1-\alpha)$$

Dans le cas où  $\alpha < 0,05$ , ce qui correspond à  $I^2 < 0,0025$ , on a :

$$\alpha = \sqrt{I} = \sqrt{\frac{K_a}{C_0}} \quad (I^2 = 10^{-4,8})$$

Or C<sub>0</sub>=1M (I<sup>2</sup>=10<sup>-4,8</sup>), ce qui permet d'obtenir  $\alpha = \sqrt{K_a} = 10^{-2,4} = 0,004$

On constate que  $\alpha$  est bien inférieur à 0,05, ce qui fait que l'approximation qui considère que la dissociation de H<sub>2</sub>O est négligeable est valable dans ce cas.

### Calcul du pH

On a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C_0\alpha = 1 \times 0,004 \text{ M} = 0,004 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,4$$

- 3- Calcul de la concentration des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de la dissociation de l'eau.**

La réaction de dissociation de H<sub>2</sub>O est :



On remarque que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = x = [\text{OH}^-]$ .

De ce fait à **pH = 2,4** on a pOH= 11,6 et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}} = [\text{OH}^-] = 2,51 \times 10^{-12} \text{ M}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}$  est bien négligeable devant H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> provenant de la dissociation de l'acide et dont la concentration est  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 0,004 \text{ M}$ .

- 4-a) Réaction de neutralisation**

La dissociation du métaborate de sodium  $\text{NaBO}_2$  est :



La réaction de l'anion  $\text{BO}_2^-$  est donnée par :



Par conséquent la réaction de neutralisation de l'acide  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$  par la base  $\text{BO}_2^-$  est donnée par :



**b) Expression** la constante d'équilibre,  $K$ , de cette réaction en fonction de  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$

La constante d'équilibre,  $K$ , de la réaction de neutralisation est telle que :

$$K = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-][\text{HBO}_2]}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}][\text{BO}_2^-]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$K_{a2} \times K_{b2} = K_e \rightarrow K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{K_{a1} \times K_{b2}}{K_e} = \frac{10^{-4,8} 10^{-4,8}}{10^{-14}} = 2,51 \times 10^4$$

**c) Calcul du pH du mélange**

Le nombre de mole initial de l'acide ( $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ , 0,1M) contenu dans  $V_0=10$  ml est :

$$(C_0 V_0 / 1000) = 10^{-2} \text{ mole}$$

Le nombre de mole initial de la base ( $\text{BO}_2^-$ , 0,05M) contenu dans  $V_b=10$  ml est :

$$(C_b V_b / 1000) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

$(C_b V_b / 1000) < (C_0 V_0 / 1000) \Rightarrow$  La base est le réactif limitant.

$(C_b V_b / 1000) = 1/2 (C_0 V_0 / 1000)$  ; c'est la demi-neutralisation

	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$	$+$	$\text{BO}_2^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{HBO}_2$	$+$	$\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-$
initialement	$10^{-2}$		$5 \cdot 10^{-3}$		0		0
Avancement	$-5 \cdot 10^{-3}$		$-5 \cdot 10^{-3}$		$+5 \cdot 10^{-3}$		$+5 \cdot 10^{-3}$
Equilibre	$5 \cdot 10^{-3}$		$\square$		$5 \cdot 10^{-3}$		$5 \cdot 10^{-3}$

On est en présence d'un acide et de sa base conjuguée. Le pH cette solution dont le pouvoir tampon est maximal, est donnée par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]}$$

Puisqu' à la demi-neutralisation on a :

$$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]$$

Alors on obtient :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 4,8$$

## II-A)

1) L'anion qui précipite en premier.

Les réactions de précipitation qui interviennent dans ce cas sont :



$$K_S(\text{PbF}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{F}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_S(\text{PbF}_2)}{[\text{F}^-]^2} = \frac{3,63 \cdot 10^{-8}}{0,01} = 3,63 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_S(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2 \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_S(\text{PbI}_2)}{[\text{I}^-]^2} = \frac{1,38 \cdot 10^{-8}}{0,01} = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_S(\text{PbSO}_4) = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_S(\text{PbSO}_4)}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-8}}{0,1} = 10^{-7} \text{ M}$$

Le précipité qui se forme le premier est celui qui correspond à la plus faible concentration  $[Pb^{2+}]$ . C'est  $PbSO_4(SO_4^{2-})$  qui précipite le premier suivi de  $PbI_2 ([I^-])$ , puis  $PbF_2 ([F^-])$ .

2) Les concentrations  $[F^-]$  et  $[SO_4^{2-}]$  lorsque la moitié des ions iodures ( $I^-$ ) est précipitée sous forme de  $PbI_2$ .

Lorsque la moitié des anions  $I^-$  sont précipités sous forme de  $PbI_2$ , on a :

$$[I^-] = \frac{[I^-]_0}{2} = 0,05M \Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{K_S(PbI_2)}{[I^-]^2} = \frac{1,38 \cdot 10^{-8}}{255 \cdot 10^{-4}} = 5,52 \cdot 10^{-6}M$$

$$\Rightarrow [F^-]^2 = \frac{K_S(PbF_2)}{[Pb^{2+}]} = \frac{3,63 \cdot 10^{-8}}{5,52 \cdot 10^{-6}} = 6,6 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [F^-] = 0,081M$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{K_S(PbSO_4)}{[Pb^{2+}]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-8}}{5,52 \cdot 10^{-6}} = 1,81 \cdot 10^{-3}M$$

B) Calcul de  $pK_S(Zn_3PO_4)$ .

La concentration  $[Zn^{2+}]$  est égale à  **$1,6 \cdot 10^{-7}M$** .

Avancement de la réaction de dissociation de  $Zn_3(PO_4)_2$

	$Zn_3(PO_4)_2$	$\rightleftharpoons$	$3Zn^{2+}$	+	$2PO_4^{3-}$
<i>Initialement</i>	<i>Solide</i>		<b>0</b>		<b>0</b>
<i>Avancement</i>	<b>-S</b>		<b>+3S</b>		<b>+2S</b>
<i>Equilibre</i>	<i>Solide</i>		<b>+3S</b>		<b>+2S</b>

$$[Zn^{2+}] = 3S \text{ et } [PO_4^{3-}] = 2S$$

$$K_S(Zn_3(PO_4)_2) = [Zn^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 108 \cdot S^5; S = 1,6 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \log K_S = \log(108) + 5 \cdot \log(1,6 \cdot 10^{-7}) = -31,95$$

$$\Rightarrow pK_S(Zn_3PO_4) = 31,95$$

**III-Soit la pile:**

**Pt /  $Fe^{3+}(0,2M)$  /  $Fe^{2+}(0,1M)$  //  $Cu^{2+}(0,5M)$  / Cu**

1- Calcul de la f.em ( $\Delta E$ ) de la pile

Electrode  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} : E_{Fe} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,2}{0,1}$$

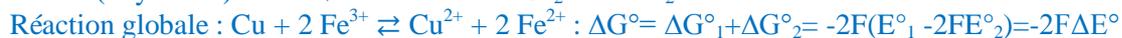
$$\Rightarrow E(Fe) = \mathbf{0,79V}$$

Electrode  $Cu^{2+}/Cu$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu : E_{Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,06}{2} \log [Cu^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log(0,5) = \mathbf{0,33V}$$

$$E_{Fe} > E_{Cu}$$

Les demi-réactions d'oxydo-réduction :



$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{cathode}) - E^{\circ}(\text{anode}) = \mathbf{0,77 - 0,34 = 0,43V}$$

La tension de la pile est :

$$\mathbf{f.e.m} = \Delta E = E(\text{cathode}) - E(\text{anode}) = (\mathbf{0,79 - 0,33}) \text{ V} = \mathbf{0,46V}$$

2- Réaction de fonctionnement de la pile et constante d'équilibre.

Réaction globale :  $\text{Cu} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$  :  $\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ$   
 $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$

A l'équilibre on a  $\Delta G = 0$  et  $\Delta G^\circ = -RT \ln K \Leftrightarrow -RT \ln K = -2F\Delta E^\circ$  et

$$\frac{RT}{2F} \ln K = \Delta E^\circ \rightarrow \frac{0,06}{2} \log K = 0,43$$

$\Rightarrow \log K = 14,33$

3- Force électromotrice de la pile lorsque le potentiel de l'électrode  $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est égal à 0,75V.

On doit calculer le potentiel de l'électrode  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  et par conséquent  $[\text{Cu}^{2+}]$  :  
 La réaction d'avancement de la réaction globale est :

	$\text{Cu}$	+	$2\text{Fe}^{3+}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+}$	+	$2\text{Fe}^{2+}$
<i>Initialement</i>	Solide		0,2		0,5		0,1
<i>Avancement</i>	-x		-2x		+x		+2x
<i>Equilibre</i>	Solide		0,2-2X		0,5 +x		0,1+2x

Pour calculer f.e.m. on doit calculer  $E_{\text{Cu}}$

$$E_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,06}{3} x \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,03x \log(0,5 + x)$$

On doit donc calculer x, et par conséquent les concentrations  $[\text{Fe}^{3+}]$  et  $[\text{Fe}^{2+}]$

Le potentiel  $E_{\text{Fe}}$  est donné par :

$$E_{\text{Fe}} = 0,77 + 0,06x \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06x \log \frac{(0,2 - 2x)}{(0,1 + 2x)} = 0,75 \text{ V}$$

$$E_{\text{Fe}} = 0,77 + 0,06x \log \frac{0,2 - 2x}{0,1 + 2x} = 0,75 \text{ V} \Rightarrow 0,06x \log \frac{0,2 - 2x}{0,1 + 2x} = 0,75 - 0,77 = -0,02$$

$$\Rightarrow \log \frac{0,2 - 2x}{0,1 + 2x} = -0,33 \Rightarrow \frac{0,2 - 2x}{0,1 + 2x} = 0,46 \Leftrightarrow (0,2 - 2x) = 0,46 \cdot (0,1 + 2x)$$

$$\Rightarrow 0,2 - 0,046 - 2X - 2 \cdot 0,46X = 0,154 - 2,92X = 0 \Rightarrow X = 0,053 \text{ M}$$

Ceci permet d'écrire:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0,5 + X = 0,553 \text{ M} \Rightarrow E_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ V} + 0,03x \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,34 \text{ V} + 0,03 \log(0,553) = 0,33 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{Cu}} = 0,33 \text{ V} \Rightarrow \Delta E = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Cu}} = (0,75 \text{ V} - 0,33 \text{ V}) = 0,42 \text{ V}$$