

Solution du contrôle**Exercice N°1 :**

- On dissout 2,11 g de naphthalène ($C_{10}H_8$) dans 35 g du xylène pour obtenir une solution dont le point de congélation est de $11,25^\circ C$, le point de congélation du solvant est $13,25^\circ C$. calculer la constante cryoscopique du xylène. (Données : $H=1$; $C=12$).

$$\Delta T_{cong} = \frac{K_{cong} \cdot i \cdot m_{soluté}}{M \cdot m_{xylène}(Kg)} \Rightarrow K_{cong} = \frac{\Delta T_{cong} \cdot M \cdot m_{xylène}(Kg)}{i \cdot m_{soluté}}$$

$$K_{cong} = \frac{(13,25 - 11,25) \cdot (10 \cdot 12 + 8) \cdot 35 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 2,11} = 4,26^\circ C \cdot Kg/mol$$

- Calculer la pression de vapeur d' une solution contenant 28,5 g de glycérine ($C_3H_8O_3$) dans 125 ml d' eau à $30^\circ C$. la pression de vapeur de l' eau pure à cette température est de 0,0418 atm. Supposez que la glycérine est non volatile, qu' elle se dissout en tant que molécule (soit comme une substance non ionique) et que l' eau a une masse volumique de 1g/ml.

Données : $M(C_3H_8O_3) = 92 \text{ g/mol}$; $M(H_2O) = 18 \text{ g/mol}$.

$$P_{solution} = P_{H_2O} = x_{H_2O} \cdot P_{H_2O}^0 \quad ; \quad P_{H_2O}^0 = 0,0418 \text{ atm}$$

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{xylène}}$$

$$n_{H_2O} = \frac{125}{18} = 6,94 \text{ mol} \quad ; \quad n_{xylène} = \frac{28,5}{92} = 0,309 \text{ mol}$$

$$x_{H_2O} = \frac{6,94}{6,94 + 0,309} = 0,957$$

$$P_{solution} = 0,957 \cdot 0,0418 = 0,040 \text{ atm}$$

- On dispose d' une solution d' un composé organique S avec une concentration 1,553 g dans 100ml d' eau. Cette solution est placée d'un coté d' une membrane semi-perméable, l' autre compartiment étant rempli d' eau pure. On observe à $25^\circ C$ une dépression de 157 mm du coté de l' eau. Déterminer la masse molaire de la protéine.



On donne : $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$; $\rho_{H_2O} = 1000 \text{ Kg/m}^3$, $g = 10 \text{ m/s}^2$

$$\pi = \rho \cdot g \cdot h = R \cdot T \cdot i \cdot C \cdot 1000$$

$$C = \frac{\rho \cdot g \cdot h}{R \cdot T \cdot i \cdot 1000} = \frac{10^3 \cdot 10 \cdot 157 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot (273 + 25) \cdot 1 \cdot 1000} = 6,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$C = \frac{m}{M \cdot V} \Rightarrow M = \frac{m}{C \cdot V} = \frac{1,553}{6,33 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1} = 2,45 \cdot 10^4 \text{ g/mol}$$

Exercice N°2:

Partie I :

Calculer le pH des solutions de volume 1L obtenues en dissolvant :

1- HCN (0.30 mol). (tracer le diagramme de prédominance)

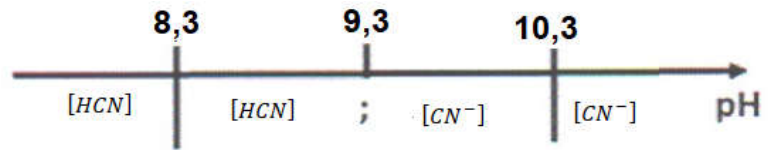
$$pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$$

$$CM : [\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = C$$

$$EN : h = [\text{CN}^-] + w$$

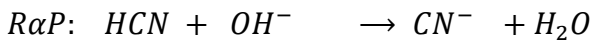
$$h \gg w \text{ et } [\text{HCN}] \gg [\text{CN}^-]$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C) = \frac{1}{2}(9,3 - \log 0,3) = 4,91 \text{ juste } pH < 6,5 \text{ et } pH < 8,3$$



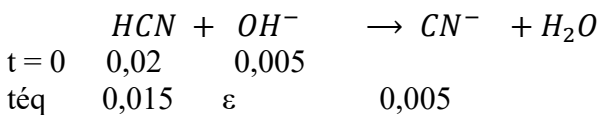
2- 0,005 mol de NaOH + 0,02 mol de HCN (vérifier le résultat dans le diagramme de prédominance) ;

$$pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$$

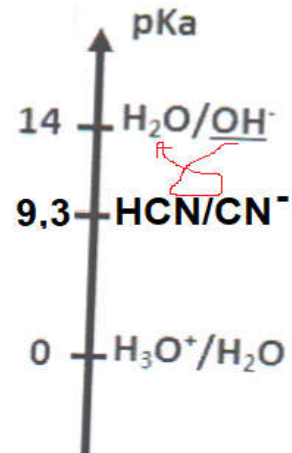
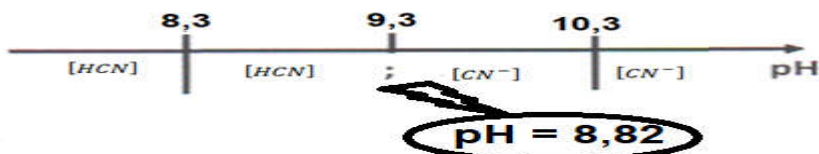


$$K = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}] * w} * \frac{h}{h} = \frac{10^{-9,3}}{10^{-14}} = 10^{4,7} \text{ réaction quantitative}$$

Le bilan de matière est :



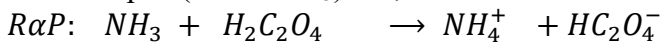
$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \right) = 9,3 + \log \left(\frac{0,005}{0,015} \right) = 8,82$$



3- NH₃ (0.30 mol) + 0.50 mol de H₂C₂O₄.

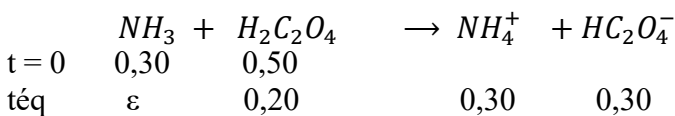
Pour l'acide H₂C₂O₄ : pK_{a1} = 1,27 ; pK_{a2} = 4,27

$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$$

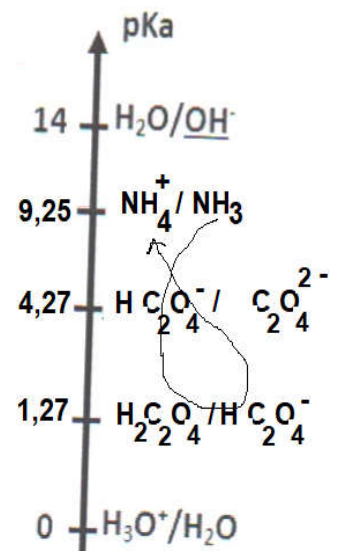


$$K = \frac{[\text{NH}_4^+] * [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{NH}_3] * [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} * \frac{h}{h} = \frac{10^{-1,27}}{10^{-9,25}} = 10^{7,98} \text{ réaction quantitative}$$

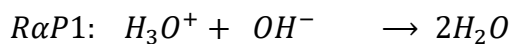
Le bilan de matière est :



$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \right) = 1,27 + \log \left(\frac{0,30}{0,20} \right) = 1,44$$

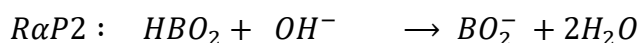
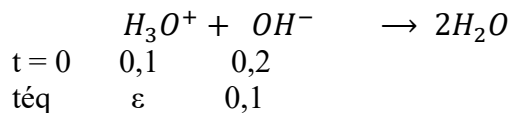


4- HCl (0.1mol) + HBO_2 (0.3mol) + NaOH (0.2mol). pKa
 $(\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-) = 9,15$



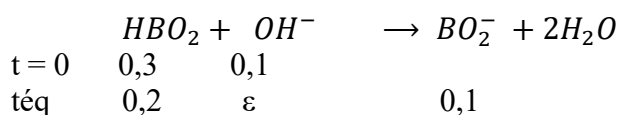
$$K = \frac{1}{h * w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \text{ réaction quantitative}$$

Le bilan de matière est :

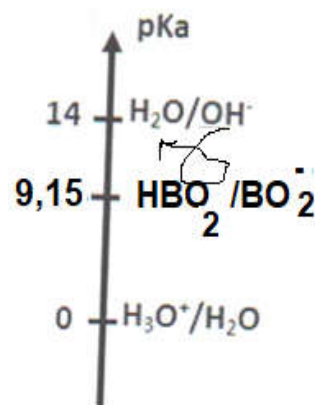
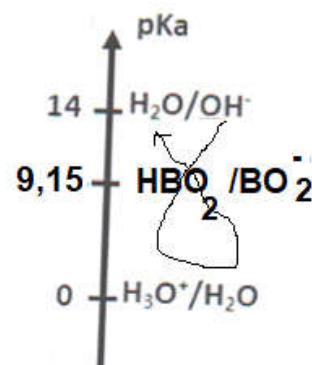


$$K = \frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2] * w} * \frac{h}{h} = \frac{10^{-9,15}}{10^{-14}} = 10^{4,85} \text{ réaction quantitative}$$

Le bilan de matière est :



$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{Log} \left(\frac{[\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} \right) = 9,15 + \text{Log} \left(\frac{0,1}{0,2} \right) = 8,84$$



Partie II :

Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques du diacide H_2MoO_4 sont représentées dans la figure 1.

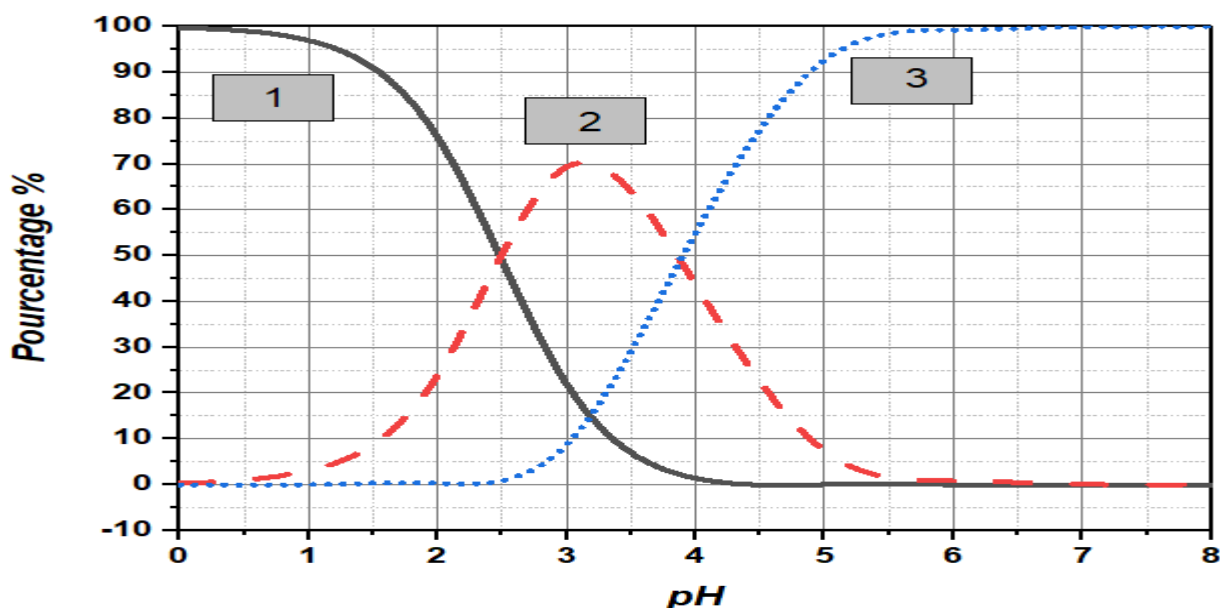


Figure 1 – Diagramme de distribution de l'acide H_2MoO_4

1- Identifier chacune des courbes :

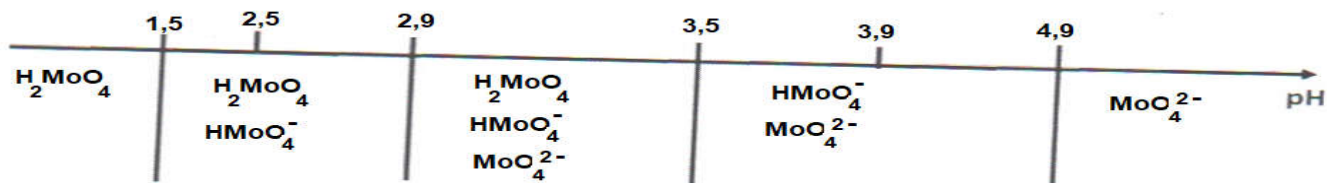


2- Donner les constantes pKai relatives aux trois couples successifs mis en jeu :

$$pK_{a1} (H_2MoO_4 / H_2MoO_4^-) = 2,5$$

$$pK_{a2} (HMoO_4^- / MoO_4^{2-}) = 3,9$$

3- Construire le diagramme de prédominance associé.



4- Etablir les expressions de différentes courbes de distribution en fonction de pK_{a1}, pK_{a2} et pH.

$$[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = C ; K_{a1} = \frac{h * [HA^-]}{[H_2A]} ; K_{a2} = \frac{h * [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$\frac{[H_2A]}{C} = \frac{h^2}{h^2 + k_{a1} * h + k_{a1} * k_{a2}}$$

$$\alpha_{[H_2A]} \% = \frac{h^2}{h^2 + k_{a1} * h + k_{a1} * k_{a2}} * 100$$

$$\alpha_{[HA^-]} \% = \frac{k_{a1} * h}{h^2 + k_{a1} * h + k_{a1} * k_{a2}} * 100$$

$$\alpha_{[A^{2-}]} \% = \frac{k_{a1} * k_{a2}}{h^2 + k_{a1} * h + k_{a1} * k_{a2}} * 100$$

$$\alpha_{[H_2A]} \% = \frac{10^{-2pH}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pka_1)} + 10^{-(pka_1+pka_2)}} * 100$$

$$\alpha_{[HA^-]} \% = \frac{10^{-(pH+pka_1)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pka_1)} + 10^{-(pka_1+pka_2)}} * 100$$

$$\alpha_{[A^{2-}]} \% = \frac{10^{-(pka_1+pka_2)}}{10^{-2pH} + 10^{-(pH+pka_1)} + 10^{-(pka_1+pka_2)}} * 100$$

5- On considère une solution de pH = 3 telle que la concentration totale de différentes formes de l'acide soit égale à C₀ = 10⁻³ mol · L⁻¹. Déterminer les concentrations des différentes formes.

$$\alpha_{[H_2A]} \% = 20\% \Rightarrow [H_2A] = 0.20 * 10^{-3} = 2 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\alpha_{[HA^-]} \% = 70\% \Rightarrow [HA^-] = 0.70 * 10^{-3} = 7 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\alpha_{[A^{2-}]} \% = 10\% \Rightarrow [A^{2-}] = 0.10 * 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$