

EXAMEN DE RATTRAPAGE

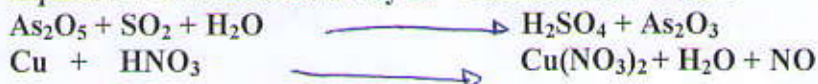
EXERCICE 1 : (08points)

On dispose d'une solution d'acide benzoïque (C_6H_5COOH) de concentration 10^{-1} M et d'une solution de benzoate de sodium (C_6H_5COONa) de même concentration.

1. Calculer les volumes qu'il faut prendre de chaque solution pour préparer 300 mL d'une solution tampon de $pH = 3,9$. $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$.
2. A 300 mL de cette solution, on ajoute 1,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 10^{-1} M (on néglige la variation du volume).
 - Dans quel sens se déplace l'équilibre de dissociation de l'acide benzoïque ?
 - Calculer les concentrations de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate.
 - Calculer le pH de la solution résultante.
3. On dilue par 2 la solution tampon préparée en 1/. Que devient le pH de la solution obtenue?

EXERCICE 2 : (08points)

1. Equilibrer les réactions d'oxydo - réduction suivantes :



2. Soit la pile suivante :

Pt/ MnO_4^- (0,5M), Mn^{2+} (0,1M), H_3O^+ (1M)// Fe^{3+} (0,1M), Fe^{2+} (0,05M)/Pt

- ☛ Donner l'expression et la valeur numérique du potentiel de chaque électrode de platine
- ☛ Faire le schéma de la pile, préciser la polarité des électrodes et calculer la F.e.m de la pile
- ☛ En déduire l'équation de la réaction qui a lieu lorsque la pile débite.
- ☛ Justifier cette équation en évaluant la constante de l'équilibre atteinte quand la pile ne débitera plus

Données : $E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,48V$; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$

EXERCICE 3 : (04points)

On dispose d'un mélange de sels :

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

A quel 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.

BON COURAGE

Corrigé de l'examen de
Rattrapage

Exercice N°01 : (08 pts)

{ acide benzoïque : C_6H_5COOH , $C_2 = 10^{-1} M$, $V_2 = ?$
 { benzoate de sodium C_6H_5COONa ; $C_1 = 10^{-1} M$, $V_1 = ?$

1/ calcul des volumes V_1 et V_2 qu'il faut prendre pour préparer une solution Tampon de $pH = 3,9$:

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 3,9 \quad \text{avec } pK_a = 4,2 \quad (0,1)$$

$$\Rightarrow \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = -4,2 + 3,9 = -0,3$$

$$\Rightarrow \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 0,5$$

V_1 : le volume de $C_6H_5COO^-$, V_2 : le volume de C_6H_5COOH

$$[C_6H_5COO^-] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} ; [C_6H_5COOH] = \frac{C_2(300 - V_1)}{V_1 + V_2}$$

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{V_1}{300 - V_1} = 0,5 \quad (0,1)$$

$$\Rightarrow V_1 = 0,5 \cdot 300 - 0,5 V_1 \Rightarrow V_1 = \frac{150}{1,5} = 100 \text{ ml}$$

$$\boxed{V_1 = 100 \text{ ml} , V_2 = 200 \text{ ml}} \quad (1)$$

2/ à 300 ml de cette solution, on ajoute 1,5 ml d'HCl de $C_{HCl} = 10^{-1} M$
on néglige la variation du volume.



L'ajout de HCl fait augmenter la $[H_3O^+]$ \Rightarrow déplacement de l'équilibre vers le sens ② c.à.d augmentation de $[C_6H_5COOH]$ et diminution de $[C_6H_5COO^-]$. (1)

calcul des concentrations :

$$\bar{C}_{HCl} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 1,5}{300} = 5 \cdot 10^{-4} M \quad (1)$$

$$[C_6H_5COO^-] = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 100}{300} = 0,033 M \quad (1)$$

$$[C_6H_5COOH] = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,1 \cdot 200}{300} = 0,067 M \quad (1)$$

* calcul du pH de la solution résultante :

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-] - \bar{C}_{HCl}}{[C_6H_5COOH] + \bar{C}_{HCl}} = 4,2 + \log \frac{0,033 - 5 \cdot 10^{-4}}{0,067 + 5 \cdot 10^{-4}}$$

$$\{ pH = 3,88 \approx 3,9 \} \quad (1)$$

3/ on dilue par 2 la solution Tampon;

calcul du pH

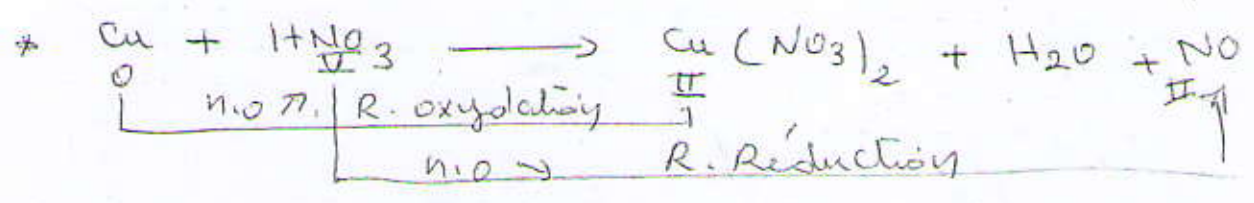
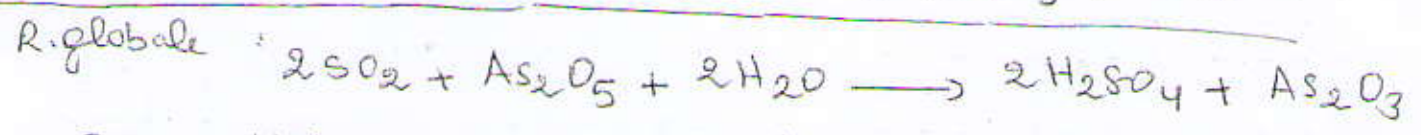
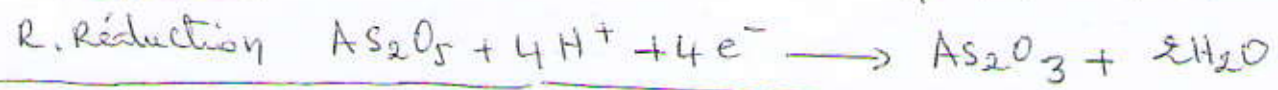
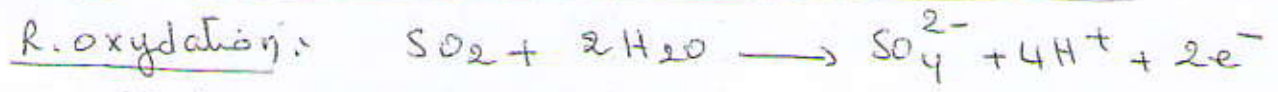
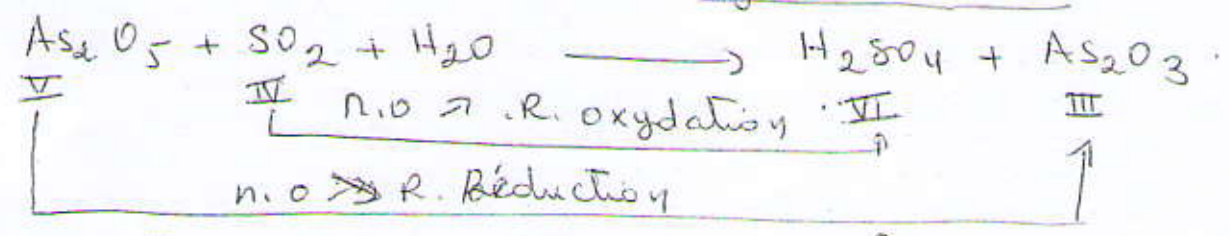
$$[C_6H_5COO^-] = \frac{0,033}{2} = 0,0165 M ; [C_6H_5COOH] = \frac{0,067}{2} = 0,0335 M$$

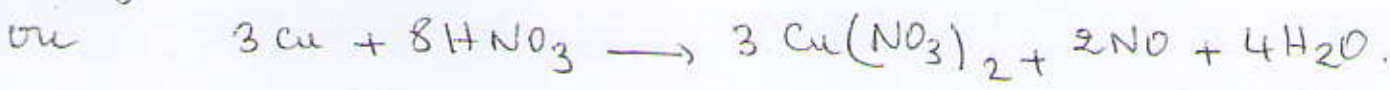
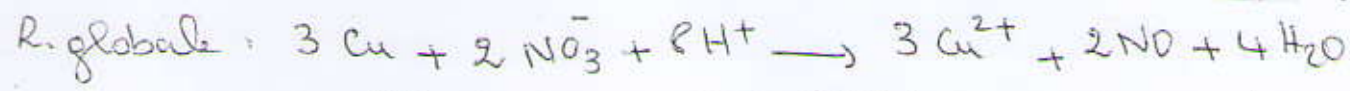
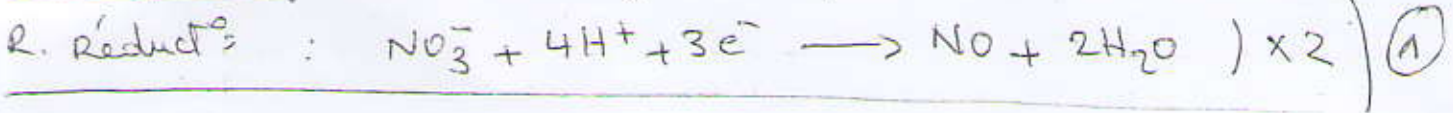
$$pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 4,2 + \log \frac{0,0165}{0,0335} \quad (1)$$

$$pH = 4,2 + \log 0,5 = 3,89 \approx 3,9 \quad (1)$$

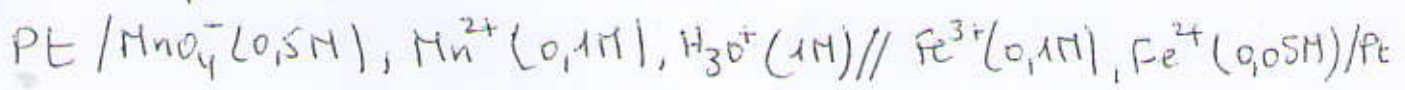
Exercice N°02 : (08 pts)

1/ Équilibre des réactions d'oxydo-réduction :





2/ soit la pile suivante :



* L'expression et la valeur numérique du potentiel de chaque électrode de Pt.



$E_A = E^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$

AN : $E_A = 1,48 + \frac{0,06}{5} \log \frac{(0,5)(1)^8}{(0,1)} = 1,49V$ (1)



$E_B = E^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,1}{0,05}$

$E_B = 0,788 \approx 0,79V$ (1)

2/ la polarité de la pile

$E_A > E_B$ le pouvoir oxydant du couple MnO_4^- / Mn^{2+} est plus important $\Rightarrow MnO_4^-$ capte les électrons

alors $E^{\oplus} = E_A = E_{MnO_4^- / Mn^{2+}}$ (0,5)

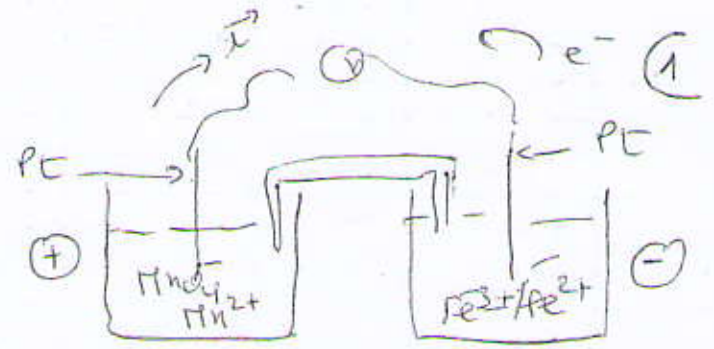
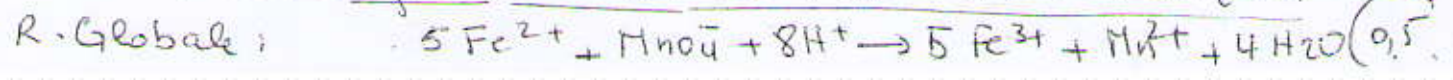
$E^{\ominus} = E_B = E_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}$

* F.e.m = $\Delta E = E^{\oplus} - E^{\ominus}$

$F.e.m = 1,49 - 0,79 = 0,7V$

$F.e.m = 0,7V$ (0,5)

La réaction globale :



→ A l'équilibre : $\Delta E = 0 \Rightarrow E_A = E_B$

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]^5}{[\text{Fe}^{3+}]^5[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{5 \Delta E^{\circ}}{0,06} = 59,16 \quad (1)$$

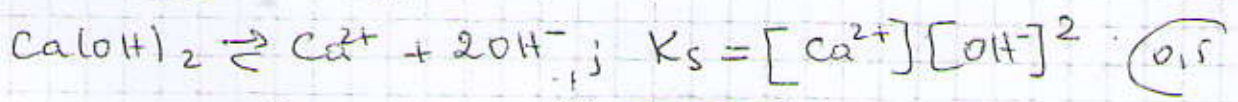
$\Rightarrow K = 10^{59,16} \gg 10 \Rightarrow$ la réaction est complète.

Exercice N° 03 : (04 pts)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-1} \text{ M}, \quad [\text{Al}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$$

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

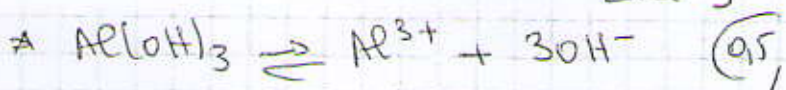
$$K_s(\text{Al(OH)}_3) = 5 \cdot 10^{-33}$$



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

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

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



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

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

AN $\text{pH} = 3,9$

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

car pour $\text{pH} > 3,9$; Al^{3+} précipite et pour $\text{pH} < 11,56$ (1)

Ca^{2+} ne précipite pas

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