



EXAMEN DE FIN DE SECOND SEMESTRE-ANNEE ACADEMIQUE 2017/2018

UE CHIM 204 : CHIMIE ANALYTIQUE GENERALE Filière : CHM

Jeudi 14 juin 2018

Durée : 2 heures

NB : Cocher sur votre feuille de composition, la lettre (a, b, c, d ou e) correspondant à la réponse retenue.

Exercice 1

On titre 20 ml d'une solution d'acide benzoïque 5×10^{-2} M ($pK_a = 4,19$) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.

1.1. Quel est le pH de la solution après addition de 5 ml de solution d'hydroxyde de sodium?

- a) 6,19 ; b) 5,19 ; c) 4,19 ; Aucune bonne réponse

1.2. Quel est le pH de la solution après addition de 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium?

- 4,19 ; b) 40,52 ; c) 8,36 ; d) 6,19 ; e) Aucune bonne réponse

2.1. Quel est le pH de la solution à -1% et à +1% du point équivalent?

- a) -1% pH = 4,19 et +1% pH = 8,36 ; b) -1% pH = 5,19 et +1% pH = 10,52 ;

- 1% pH = 6,19 et +1% pH = 10,52 ; d) -1% pH = 8,36 et +1% pH = 10,52 ;

 Aucune bonne réponse2.2. Parmi les indicateurs suivants, lequel ou lesquels choisirez-vous? $pK_a(\text{rouge de méthyle}) = 5,2$; $pK_a(\text{bleu de bromothymol}) = 6,8$; $pK_a(\text{phénolphtaléine}) = 9,0$.

- a) Rouge de méthyle ; b) Bleu de bromothymol ou phénolphtaléine ;
c) Bleu de bromothymol ; d) Phénolphtaléine ; e) Aucune bonne réponse

Exercice 2

A 10 mL de fluorure de sodium NaF à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10 mL de solution de sulfate de cérium $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.3.1. Calculer la concentration en mol.L^{-1} des ions F^- et Ce^{3+} à l'état initial du mélange.

- a) $[\text{F}^-] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,10$; b) $[\text{F}^-] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,20$; c) $[\text{F}^-] = 0,10$ et $[\text{Ce}^{3+}] = 0,20$

- d) $[\text{F}^-] = 0,20$ et $[\text{Ce}^{3+}] = 0,10$; aucune bonne réponse

3.2. Reprendre le calcul à l'issue de la réaction sachant qu'il se forme le complexe $[\text{CeF}]^{2+}$ ($pK_a = 4,1$).

- a) $[\text{F}^-] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,004$; b) $[\text{F}^-] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,0028$; c) $[\text{F}^-] = 0,004$ et $[\text{Ce}^{3+}] = 0,0028$

- d) $[\text{F}^-] = 0,0028$ et $[\text{Ce}^{3+}] = 0,004$; aucune bonne réponse

A cette solution, on ajoute sans dilution une quantité n mol d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que 50 % du complexe soit dissocié.4.1. Déterminer les concentrations en mol.L^{-1} de Ce^{3+} , F^- et $[\text{CeF}]^{2+}$ après ajout de HCl

- a) $[[\text{CeF}]^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-] = 0,05$; b) $[[\text{CeF}]^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,05$; $[\text{F}^-] = 0,025$;

- c) $[[\text{CeF}]^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] = 0,05$; $[\text{F}^-] = 7,9 \times 10^{-2}$; d) $[[\text{CeF}]^{2+}] = 0,05$; $[\text{Ce}^{3+}] = 0,025$; $[\text{F}^-] = 7,9 \times 10^{-2}$;

 aucune bonne réponse4.2. En déduire le pH de la solution ($pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$) et la quantité n ajoutée

- a) pH = 3,2 et $n = 9 \text{ mmol}$; b) pH = 3,2 et $n = 9 \text{ mol}$; c) pH = 0,4 et $n = 9 \text{ mol}$;

- d) pH = 0,4 et $n = 9 \text{ mmol}$; aucune bonne réponse ;

Exercice 3

On dissout à saturation du calcite (carbonate de calcium) dans l'eau pure.

5.1. Calculer la solubilité de CaCO_3 dans l'eau pure en négligeant le caractère basique de CO_3^{2-} ($pK_s \text{ CaCO}_3 = 8,3$)

- 10^{-4} ; 10^{-3} ; c) 10^{-13} ; d) 10^{13} ; e) aucune bonne réponse.

En réalité, cette solubilité S est de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.5.2. Calculer alors les concentrations en mol.L^{-1} des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- (en pouvant négliger la réaction de formation de CO_2 à partir de HCO_3^-)

- a) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; b) $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{HCO}_3^-] = 8 \cdot 10^{-5}$

- c) $[\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5}$; $[\text{HCO}_3^-] = 8 \cdot 10^{-5}$

- d) $[\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-5}$; $[\text{HCO}_3^-] = 4 \cdot 10^{-5}$; e) aucune bonne réponse.

11. On considère maintenant un diacide H_2A ($pK_{a1} = 1,9$; $pK_{a2} = 7,2$). Calculer le pH d'une solution de concentration molaire $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- a) 4,10 b) 1,53 c) 1,45 d) 1,50 e) aucune bonne réponse

12. Calculer le pH d'une solution d'éthylamine $EtNH_2$, $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $pK_a(EtNH_3^+, EtNH_2) = 10,8$.

- a) 3,00 b) 12,45 c) 5,90 d) 3,00 e) aucune bonne réponse

13. Calculez le pH d'une solution aqueuse de NaOH de concentration $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

- a) 7,32; b) 6,67; c) 7,39; d) Aucune bonne réponse

14. On considère un mélange dans lequel HCl est à $C_1 \text{ mol.L}^{-1}$ et CH_3COOH ($pK_a = 4,75$) à $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer la valeur minimale de C_1 à partir de laquelle HCl impose seul le pH du mélange.

- a) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; b) $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; c) $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; d) $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; e) aucune bonne réponse

15. Calculez le pH d'une solution aqueuse obtenue en mélangeant 50 mL de CH_3COOH 10^{-3} mol/L et 50 mL de CH_3COONa $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. On donne $pK_a CH_3COOH/CH_3COO^- = 4,75$.

- a) 5,22; b) 4,75; c) 4,27; d) Aucune bonne réponse

16. Calculez le pH d'une solution aqueuse obtenue en mélangeant 50 mL de CH_3COOH 10^{-3} mol/L et 50 mL de NaOH $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. On donne $pK_a CH_3COOH/CH_3COO^- = 4,75$.

- a) 4,75; b) 7,72; c) 11,00; d) Aucune bonne réponse

17. Calculez le pH d'une solution aqueuse obtenue en mélangeant 50 mL de CH_3COONa 10^{-3} mol/L et 50 mL de HCl $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. On donne $pK_a CH_3COOH/CH_3COO^- = 4,75$.

- a) 3,00; b) 4,03; c) 4,27; d) Aucune bonne réponse

18-20. On mélange 10 mL d'acide benzoïque C_6H_5COOH ($pK_a = 4,2$) et 10 mL de nitrite de sodium $NaNO_2$ ($pK_a HNO_2/NO_2^- = 3,3$) chacun à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

18. Calculer la constante d'équilibre de la réaction prépondérante:

- a) $10^{0,7}$; b) $10^{0,6}$; c) $10^{0,9}$; d) $10^{1,3}$; e) aucune bonne réponse

19. A l'équilibre,

- a) $[C_6H_5COOH] = [NO_2^-] = 0$; b) $[C_6H_5COOH] = [NO_2^-] = 0,0026 \text{ mol.L}^{-1}$; c) $[C_6H_5COO^-] = [HNO_2] = 0,0026 \text{ mol.L}^{-1}$; d) $[C_6H_5COOH] = [NO_2^-] = [C_6H_5COO^-] = [HNO_2] = 0,0026 \text{ mol.L}^{-1}$; e) aucune bonne réponse

20. Calculer alors le pH de la solution, une fois l'équilibre atteint:

- a) 4,2 b) 3,3 c) 3,8 d) 4,8 e) aucune bonne réponse

Exercice 1.

On titre (200 mL) d'une solution d'acide BH 0,001 M ($pK_a = 3,3$) (solution S) par une solution molaire de potassium hydroxyde (KOH). Dans la solution S, on introduit initialement de l'alanine ($HO_2C-RCH-NH_2$) à l'état de trace (C'est à dire que l'on peut négliger sa concentration et sa participation dans le calcul du pH).

- 1.1. Quel est le pH de la solution S
 a) 3,00 ; b) 2,37 ; c) 3,15 ; d) 3,07 ; e) Aucune bonne réponse ✓
- 1.2. Quel volume de KOH faut-il ajouter dans la solution pour avoir un pH de 3,30?
 a) 0,20 mL ; b) 0,10 mL ; c) 2 mL ; d) 10 mL ; e) Aucune bonne réponse ✓
- 2.1. Quelle est la charge de l'alanine lorsque la solution S est à la demi-équivalence? On rappelle que l'alanine possède deux valeurs de pK_a (2,3 et 9,9)
 a) positive ; b) négative ; c) neutre ; d) 2 charges positives ; e) Aucune bonne réponse
- 2.2. Quel volume de KOH faut-il ajouter pour atteindre l'équivalence?
 a) 0,20 mL ; b) 20 mL ; c) 0,10 mL ; d) 4 mL ; e) Aucune bonne réponse
- 3.1. Calculer le pH de la solution lorsque le volume de KOH ajouté correspond à 2 fois le volume équivalent
 a) 7,15 ; b) 11,00 ; c) 10,89 ; d) 8,00 ; e) Aucune bonne réponse
- 3.2. Parmi les indicateurs suivants, lequel ou lesquels choisirez-vous pour le dosage de la solution S? pK_a (rouge de méthyle) = 5,2 ; pK_a (bleu de bromothymol) = 6,8 ; pK_a (phénolphthaléine) = 9,0 ; pK_a (méthyle orange) = 3,4.
 a) Rouge de méthyle ou Bleu de bromothymol ; b) Bleu de bromothymol ou phénolphthaléine ; c) méthyle orange ; d) Phénolphthaléine ; e) Aucune bonne réponse ✓
- 4.1. Quelle est la charge de l'alanine après le point équivalent?
 a) positive ; b) négative ; c) neutre ; d) 2 charges positives ; e) Aucune bonne réponse

Exercice 2.

On dissout à saturation du calcaire (carbonate de calcium) dans l'eau pure

- 4.2. Calculer la solubilité de $CaCO_3$ dans l'eau pure en négligeant le caractère basique de CO_3^{2-} ($pK_s CaCO_3 = 8,3$)
 a) 10^{-4} ; b) 10^{-5} ; c) 10^{-15} ; d) 10^{-3} ; e) aucune bonne réponse
- 5.1. Déduire le pH de la solution ainsi obtenue ($pK_a (CO_2/HCO_3^-) = 6,4$; $pK_a (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 11,0$).
 a) 10,4 ; b) 10,0 ; c) 10,3 ; d) 8,4 ; e) aucune bonne réponse ✓
- 5.2. En réalité, cette solubilité S est de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Calculer alors les concentrations en mol/L des ions Ca^{2+} , CO_3^{2-} et HCO_3^- (on pourra négliger la réaction de formation de CO_2 à partir de HCO_3^-)
 a) $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; b) $[Ca^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[CO_3^{2-}] = 6,7 \cdot 10^{-5}$; $[HCO_3^-] = 5,3 \cdot 10^{-5}$
 c) $[Ca^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[CO_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5}$; $[HCO_3^-] = 8 \cdot 10^{-5}$; d) $[Ca^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$; $[CO_3^{2-}] = 8 \cdot 10^{-5}$; $[HCO_3^-] = 4 \cdot 10^{-5}$
 e) aucune bonne réponse
- 6.1. Quel volume de HCl 0,001 M faut-il pour neutraliser 100 mL de la solution de $CaCO_3$ saturée? On supposera que la solubilité S de $CaCO_3$ est de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
 a) 12 mL ; b) 24 mL ; c) 6 mL ; d) aucune bonne réponse

Exercice 3.

On donne: NO_3^-/NO $E^\circ = 0,96$ V ; H^+/H_2 ; $E^\circ = 0$ V ; Au^{3+}/Au ; $E^\circ = 1,42$ V ; Au^+/Au ; $E^\circ = 1,68$ V ; $Au^{3+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_4]^-$; $\log \beta_4 = 40$; $Au^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-$; $\log \beta_2 = 10$.

5) Après un effort musculaire violent, de l'acide lactique passe dans le sang à raison de $Ca = 0,003 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer à l'équilibre les concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- , AH et A^- (en supposant que les concentrations initiales en acide carbonique H_2CO_3 et en ions hydrogencarbonate HCO_3^- sont fixées dans le sang). Déduire la valeur du pH sanguin dans ces conditions.

6) Ce pH est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées; à votre avis comment?

Données: L'acide lactique est un monoacide faible de constante d'acidité $K_a = 1,38 \cdot 10^{-4}$
 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 4,3 \cdot 10^{-7}$ et $K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 5,6 \cdot 10^{-11}$

$$1) A(A) = \frac{p(A)}{p(\text{eau})} \approx p(A) = p(\text{eau}) + \Delta(A)$$

100 mL de vin \rightarrow 14 mL d'éthanol $- n = 7,5$

750 mL $\rightarrow n$

$$n = 100 \times p(A)$$

$$= n \times p(A)$$

4) $m(A) = 2 \times 12 + 6 \times 16 = 66 \text{ g mol}^{-1}$
 $750 \text{ mL} = 0,75 \text{ L}$

$$\frac{82,95}{66} = 1,257 \text{ mol}$$

Concentration molaire