

Interrogation II de Chimie générale (décembre 2010) :
Corrigé-type

Question 1 :

La réaction de décomposition de l'eau oxygénée :



est suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé lors de la décomposition de 100 mL de solution. Les mesures ont été effectuées à pression atmosphérique (1 atm) et à 0 °C. Le volume d'oxygène mesuré quand la réaction (réaction complète) est considérée comme terminée est de 22 L. Le volume d'O₂ dégagé après 30 minutes est de 13 L.

- 1) Sachant que cette réaction est une réaction d'ordre 1, calculez la constante de vitesse de la réaction.
- 2) Calculez le temps de ½ réaction.

Solution :

- 1) Réaction d'ordre 1 : $\ln C = \ln C_0 - k_1 t$

Attention O₂ est un produit. Or les lois de vitesse sont exprimées par rapport aux concentrations en REACTIFS au temps t. Il va donc falloir transformer la quantité de produit formé en quantité de réactif restant.

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{H}_2\text{O}_2}$$

/11

Réaction terminée:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.22}{0,082.273} = 0,983 \text{ mol} \quad \text{1 nbre de mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2 n_{\text{O}_2} = 1,966 \text{ mol} \quad \text{1 nbre de mol}$$

$$\rightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} = n/V = 1,966/0,1 = 19,66 \text{ mol/L} \quad \text{1 concentration}$$

Après 30 minutes:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.13}{0,082.273} = 0,581 \text{ mol} \quad \text{1 nbre de mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ consommé}} = 2 n_{\text{O}_2} = 1,161 \text{ mol} \quad \text{1 nbre de mol}$$

$$\rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}_2 \text{ restant}} = 1,966 - 1,161 = 0,805 \text{ mol} \quad \text{1 nbre de mol}$$

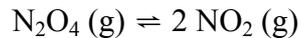
$$\rightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} = n/V = 0,805/0,1 = 8,05 \text{ mol/L} \quad \text{1 concentration}$$

$$k = \frac{1}{t} (\ln C_0 - \ln C) \quad \text{1 formule} = \frac{1}{30} (\ln 19,66 - \ln 8,05) = 0,0298 \text{ min}^{-1} \quad \text{1 valeur de k}$$

- 2) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{1 formule} = \frac{\ln 2}{0,0298} = 23,26 \text{ min} \quad \text{1 valeur de } t_{1/2}$

Question 2 :

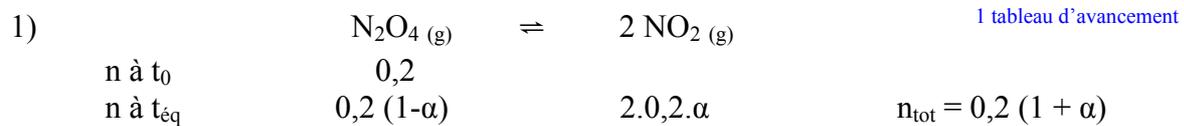
La constante K_p de la réaction



est égale à 1,56 atm à 60°C.

- 1) Calculez le coefficient de dissociation α lorsque 0,2 mol de N_2O_4 (g) sont introduites dans un récipient de 10 dm³ préalablement vide.
- 2) Calculez la pression totale à l'équilibre.
- 3) On introduit 0,1 mol d'Ar (gaz inerte → pas de réaction) dans le système à l'équilibre en maintenant le volume constant. L'équilibre sera-t-il déplacé ? Si oui, dans quel sens ?

Solution :



$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad \text{1 formule de } K_p = 1,56 \text{ atm}$$

$$P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2} R T}{V} = \frac{2 \cdot 0,2 \cdot \alpha \cdot R T}{V} \quad \text{1 expression de } P_{\text{NO}_2}$$

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4} R T}{V} = \frac{0,2 \cdot (1-\alpha) \cdot R T}{V} \quad \text{1 expression de } P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$K_p = \frac{(0,4 \cdot \alpha)^2 \cdot (R T)^2}{(V)^2} \cdot \frac{V}{0,2 \cdot (1-\alpha) \cdot R T} = 2,18 \cdot \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 1,56 \text{ atm} \quad \text{1 expression de } K_p$$

$$\rightarrow 2,18 \alpha^2 + 1,56 \alpha - 1,56 = 0$$

$$\rightarrow \alpha = 0,56 \text{ ou } \frac{1,27}{1,27} \quad \text{1 valeur de } \alpha$$

2)

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} R T}{V} \quad \text{1 formule} = \frac{0,2 \cdot (1+\alpha) \cdot R T}{V} = \frac{0,2 \cdot 1,56 \cdot 0,082 \cdot 333}{10} = 0,852 \text{ atm} \quad \text{1 valeur de } P_{\text{tot}}$$

- 3) $P \nearrow \rightarrow$ équilibre déplacé dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz ^{1 justif.}
 \rightarrow équilibre déplacé vers la gauche (formation des réactifs) ^{1 sens}

Autre méthode :

- Utilisation des pressions dans le tableau réactionnel
- Calcul de α à partir de K_c
- Calcul de x qu'on retransforme ensuite en α ($\alpha = x/n_0$ ou x/P_0)

Question 3 :

En ajoutant 100 mL d'une solution de NaCl 1.10^{-3} mol/L à 100 mL d'une solution 1.10^{-2} mol/L en $AgNO_3$ et 1.10^{-4} mol/L en $Pb(NO_3)_2$, on observe l'apparition d'un précipité.

- 1) Quelle est la nature de ce précipité ? Justifiez votre réponse.
- 2) Calculez la solubilité de ce composé dans l'eau pure.
- 3) Calculez la solubilité de ce composé dans une solution 0,001 mol/L en KCl.

Données : $K_{ps}(AgCl) = 10^{-9,75}$ (mol/L)² ; $K_{ps}(PbCl_2) = 10^{-4,8}$ (mol/L)³

Solution :

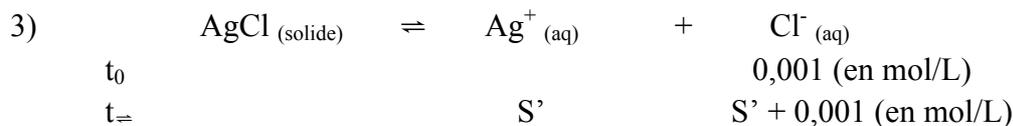


- 1) $Q_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-]$ ^{1 expression de Q}
 $Q_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2$ ^{1 expression de Q}
 $[Ag^+] = (1.10^{-2} \cdot 0,1)/0,2 = 5.10^{-3}$ mol/L (dilution)
 $[Cl^-] = (1.10^{-3} \cdot 0,1)/0,2 = 5.10^{-4}$ mol/L (dilution)
 $[Pb^{2+}] = (1.10^{-4} \cdot 0,1)/0,2 = 5.10^{-5}$ mol/L (dilution)
 $\rightarrow Q_{AgCl} = [Ag^+] [Cl^-] = 5.10^{-3} \cdot 5.10^{-4} = 2,5.10^{-6}$ (mol/L)² > $K_{ps} AgCl \rightarrow AgCl \downarrow$ ^{1 condition de précipitation}
 $Q_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] [Cl^-]^2 = 5.10^{-5} \cdot (5.10^{-4})^2 = 1,25.10^{-11}$ (mol/L)³ < $K_{ps} PbCl_2 \rightarrow PbCl_2$ ne précipite pas ^{1 condition de précipitation}

/10

Nature du précipité : AgCl ^{1 nature du précipité}

- 2) $K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-] = 10^{-9,75}$ (mol/L)² = S^2 ^{1 expression de Kps par rapport à S}
 $\rightarrow S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{10^{-9,75}} = 1,33.10^{-5}$ mol/L ^{1 valeur de S}



- $$\rightarrow K_{ps} = [Ag^+] [Cl^-] = 10^{-9,75} \text{ (mol/L)}^2 = S' \cdot (S' + 0,001)$$
- ^{2 expression de Kps par rapport à S'}
-
- $\rightarrow S'^2 + 0,001 S' - 10^{-9,75} = 0 \rightarrow S' = 1,78.10^{-7}$
- mol/L
- ^{1 valeur de S'}
- ou
- ~~1.10^{-7} mol/L~~

ou

$$S' \ll S \rightarrow K_{ps} = S' \cdot (S' + 0,001) = 10^{-9,75} \text{ (mol/L)}^2 \rightarrow S' = 10^{-9,75}/0,001 = 1,78.10^{-7} \text{ mol/L}$$

Question 4 :

On prépare une solution en mélangeant 100 mL d'acide acétique 0,5 mol/L et 400 mL d'acétate de sodium 0,15 mol/L. Calculez, à l'aide des formules approchées, le pH de la solution. Vérifiez les conditions d'applicabilité si nécessaire.

Solution :

Solution tampon ^{1 nature de la S} : mélange d'un acide faible (CH_3COOH) et de sa base conjuguée (CH_3COONa)

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log (C_b/C_a) = \text{pK}_a + \log (n_b/n_a) \quad \text{1 formule}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C \cdot V = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ mol} \rightarrow C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n/V = 0,05/(0,4 + 0,1) = 0,1 \text{ mol/L} \quad \text{1 nbre de mol ou concentration}$$

$$/6 \quad n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = C \cdot V = 0,15 \cdot 0,4 = 0,06 \text{ mol} \rightarrow C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = n/V = 0,06/(0,4 + 0,1) = 0,12 \text{ mol/L} \quad \text{1 nbre de mol ou concentration}$$

$$\rightarrow \text{pH} = 4,76 + \log (0,12/0,1) = 4,84 \quad \text{1 valeur de pH}$$

Formule approchée de pH valable si K_a et $K_b < 10^{-2} \text{ M}$ et $0,1 \leq C_B/C_A \leq 10$

$$K_a = 10^{-4,76} \text{ mol/L} < 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$K_b = 10^{-14}/10^{-4,76} = 10^{-9,24} \text{ mol/L} < 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$0,1 \leq C_B/C_A = 1,2 \leq 10 \rightarrow \text{OK} \quad \text{1 condition d'applicabilité}$$