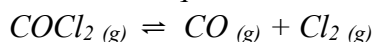


Chapitre 5 – Répétition 3
Equilibres chimiques

Question 1 : Equilibres chimiques

On chauffe à 627°C, dans un ballon de 0,472 dm³, 0,6336 g de phosgène, COCl₂ qui se dissocie partiellement en CO et Cl₂ selon l'équation :



Lorsque l'équilibre est établi, le nombre de moles de COCl₂ dans le ballon est de 0,77.10⁻³ moles.

- 1) Complétez le tableau d'avancement ci-dessous et calculez la constante d'équilibre K_c de cette réaction.

	COCl ₂ (g)	=	CO (g)	+	Cl ₂ (g)
Nombres de moles initiaux mol	$\frac{0,6336}{99}$ $= 6,4 \cdot 10^{-3}$		0		0
Nombres de moles à l'équilibre mol	$6,4 \cdot 10^{-3} - x$ $= 0,77 \cdot 10^{-3}$		+ x $= 5,63 \cdot 10^{-3}$		+ x $= 5,63 \cdot 10^{-3}$
Concentrations à l'équilibre mol/L	$\frac{0,77 \cdot 10^{-3}}{0,472}$ $= 1,63 \cdot 10^{-3}$		$\frac{5,63 \cdot 10^{-3}}{0,472}$ $= 1,19 \cdot 10^{-2}$		$\frac{5,63 \cdot 10^{-3}}{0,472}$ $= 1,19 \cdot 10^{-2}$

$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{1,19 \cdot 10^{-2} \cdot 1,19 \cdot 10^{-2}}{1,63 \cdot 10^{-3}} = 0,087 \text{ mol/L}$$

- 2) Calculez également la valeur de K_p à partir des pressions partielles des différents constituants à l'équilibre.

En utilisant la loi des gaz parfaits :

$$p(\text{COCl}_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,77 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (627+273)}{0,472} = 0,12 \text{ atm}$$

$$p(\text{CO}) = p(\text{Cl}_2) = \frac{5,63 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (627+273)}{0,472} = 0,88 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO}) \cdot p(\text{Cl}_2)}{p(\text{COCl}_2)} = \frac{0,88 \cdot 0,88}{0,12} = 6,45 \text{ atm}$$

3) $R = \frac{5,63 \cdot 10^{-3}}{6,4 \cdot 10^{-3}} = 0,88 = 88 \%$

- 4) Dans quel sens évoluerait la réaction si le système contenait initialement 0,2 atm de COCl_2 , 0,3 atm de CO et 0,4 atm de Cl_2 à la température de 627°C ?

Calculons le quotient réactionnel Q :

$$Q = \frac{p_i(\text{CO}) \cdot p_i(\text{Cl}_2)}{p_i(\text{COCl}_2)} = \frac{0,3 \cdot 0,4}{0,2} = 0,6 \text{ atm} < K_p$$

Le système ne serait donc pas à l'équilibre et la réaction évoluerait vers la droite pour atteindre l'équilibre.

- 5) On introduit maintenant 0,1 mol d'argon (gaz inerte, c'est-à-dire 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 ? Appliquez ici le principe de Le Chatelier.

L'ajout d'argon, gaz inerte, augmente la pression totale du système. L'équilibre se déplace donc dans le sens qui conduit à une diminution du nombre de moles de gaz c'est-à-dire vers la gauche (formation des réactifs).

- 6) La réaction de décomposition du phosgène étant endothermique, une diminution de température déplacera-t-elle l'équilibre vers la gauche ou vers la droite ? Justifiez votre réponse.

Une diminution de température sur un système à l'équilibre favorise le sens exothermique, qui est ici le sens inverse. L'équilibre se déplacera donc vers la gauche.

Chapitre 6 – Répétition 4

Equilibres de solubilité et équilibres acide-base

Question 2 : Equilibres de solubilité

En ajoutant 100 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L à 100 mL d'une solution $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L en nitrate d'argent AgNO_3 et $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L en nitrate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, on observe l'apparition d'un précipité.

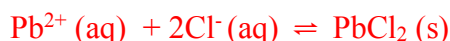
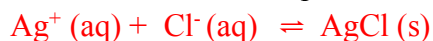
Données : $K_{ps}(\text{Chlorure d'argent}) = 10^{-9,75} (\text{mol/L})^2$

$K_{ps}(\text{Chlorure de plomb (II)}) = 10^{-4,8} (\text{mol/L})^3$

- 1) Ecritures ioniques des deux réactions de précipitation hypothétiques :



L'écriture ionique ne fait intervenir que les ions acteurs.



- 2) Lequel des deux composés peu solubles va effectivement précipiter ?

Calculons Q en prenant en compte le facteur de dilution suite au mélange des deux solutions :

$$\text{Facteur de dilution} : \frac{V_f}{V_i} = \frac{200}{100} = 2$$

$$Q(\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = (1 \cdot 10^{-2} / 2) \cdot (1 \cdot 10^{-3} / 2) = 2,5 \cdot 10^{-6} (\text{mol/L})^2 \gg K_{ps}(\text{AgCl})$$

$$Q(\text{PbCl}_2) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{Cl}^-)^2 = (1 \cdot 10^{-4} / 2) \cdot (1 \cdot 10^{-3} / 2)^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} (\text{mol/L})^3 \ll K_{ps}(\text{PbCl}_2)$$

C'est donc le chlorure d'argent, AgCl, qui précipite car $Q > K_{ps}$

3) Calculez la solubilité de ce composé dans l'eau pure, en mol/L et en g/L.



$$\begin{array}{ccc} q & 0 & 0 \\ q - s & s & s \end{array}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = s^2 \leftrightarrow s = \sqrt{10^{-9,75}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$s = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot M = 1,33 \cdot 10^{-5} \cdot 143,32 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$

4) A partir de la valeur de la solubilité obtenue en 3), calculez le volume minimum d'eau nécessaire pour dissoudre totalement 0,4 mg de ce composé ?

$$s = \frac{m}{V} \leftrightarrow V = \frac{m}{s} = \frac{0,4 \cdot 10^{-3}}{1,9 \cdot 10^{-3}} = 0,210 \text{ L}$$

5) Que deviendrait la solubilité de ce même composé dans une solution 0,001 mol/L en chlorure de potassium KCl?

Elle va diminuer car présence en solution d'un ion commun avec le soluté Cl⁻.



$$\begin{array}{ccc} q & 0 & 0,001 \text{ mol d'ions Cl}^- \text{ qui proviennent de la dissociation de KCl} \\ q - s' & s' & 0,001 + s' \end{array}$$

$$K_{ps} = s' \cdot (0,001 + s') = 0,001 \cdot s' \text{ car } s' \text{ négligeable devant } 0,001 \text{ car } s' < s \text{ donc } s' < 0,001$$

$$s' = 10^{-9,75} / 0,001 = 1,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Chapitre 6 (suite) – Répétitions 5 et 6 Solutions tampons et titrages acide-base

Question 3 : Equilibres acide-base - solutions tampons

On dispose de 100 mL d'une solution d'acide acétique 0,2 mol/L. On désire préparer une solution tampon de pH = 4,6 à 25°C.

Une solution tampon est une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée (ou une base faible et son acide conjugué).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a} \qquad K_a \text{ et } K_b < 10^{-2} \text{ et } 0,1 < \frac{C_b}{C_a} < 10$$

Pour préparer la solution tampon dont il est question, on dispose d'acétate de sodium solide CH_3COONa . Utilisez l'équation précédente pour calculer la quantité en grammes d'acétate de sodium que l'on devra dissoudre dans la solution d'acide acétique ? (On considère que la dissolution du solide ne modifie pas le volume de la solution).

Il s'agit ici d'un tampon $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
 C_a C_b

Calcul du pH : $4,6 = 4,76 + \log \frac{C_b}{0,2}$

$$\frac{C_b}{0,2} = 10^{(4,6-4,76)} = 0,69 \leftrightarrow C_b = 0,69 \cdot 0,2 = 0,138 \text{ mol/L}$$

$$n_b = C_b \cdot V = 0,138 \cdot 0,100 = 0,0138 \text{ mol}$$

$$m_b = 0,0138 \cdot M(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,0138 \cdot 82 = 1,13 \text{ g}$$

Question 4 : calcul de pH

Calculez le pH de la solution obtenue après ajout de 20 mL d'acide chlorhydrique HCl 0,2 mol/L à 20 mL d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 mol/L. Veillez à vérifier la condition d'applicabilité de la formule approchée de pH ; si elle n'est pas remplie, vous ne pouvez pas utiliser cette formule.

1) Réalisez le tableau d'avancement de la réaction.

1^{ère} neutralisation	$\text{HCl (aq)} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (aq)} \rightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + 2\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$			
Nombre de moles initial	$0,2 \cdot 0,020 = 0,004$	$0,1 \cdot 0,020 = 0,002$		
Nombre de moles après réaction	0,002	0	0,002	
2^{ème} neutralisation	$\text{HCl (aq)} + \text{HC}_2\text{O}_4^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Cl}^-$			
Nombre de moles initial	0,002	0,002		
Nombre de moles après réaction	0	0	0,002	

2) Vérifiez la condition d'applicabilité de la formule approchée de pH.

Nous avons 0,002 mol de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ acide faible de $K_a = 10^{-1,2}$ dans un volume total de $20+20 = 40\text{mL}$.

La formule $\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a + 1/2 \log C_a$ est applicable si $C_a > 100 \cdot K_a$

$$\text{Vérifions-le : } C_a = \frac{0,002}{0,020+0,020} = 0,05 \text{ mol/L} < 100 \cdot K_a = 100 \cdot 10^{-1,2} = 6,3 \text{ mol/L}$$

La formule n'est donc pas applicable, il faut donc résoudre l'équilibre d'ionisation de l'acide.

3) Equilibre d'ionisation de l'acide.



$$K_a = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = 10^{-1,2} \text{ mol/L} = \frac{x^2}{0,05 - x}$$

$$x^2 = 10^{-1,2} (0,05 - x)$$

$$x^2 + 6,3 \cdot 10^{-2} x - 3,15 \cdot 10^{-3} = 0$$

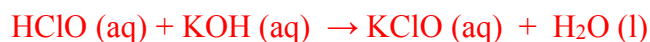
$$x = 3,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ ou } ~~9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L à rejeter car } > 0,05 \text{ mol/L}~~$$

$$[\text{H}^+] = x = 3,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ et } \text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 1,48$$

Question 5 : Equilibres acide-base

On titre 20 mL d'acide hypochloreux HClO 0,02 M par une solution d'hydroxyde de potassium 0,01 M.

1) Ecrivez l'équation de la réaction de neutralisation sur laquelle repose ce titrage.



2) Relevons les valeurs :

- concentration en acide $C_a = 0,02 \text{ mol/L}$
- volume d'acide titré $V_a = 20 \text{ mL}$
- concentration en base $C_b = 0,01 \text{ mol/L}$

$$\text{Volume de base ajouté au point équivalent : } V_{b,\text{eq}} = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{0,02 \cdot 20}{0,01} = 40 \text{ mL}$$

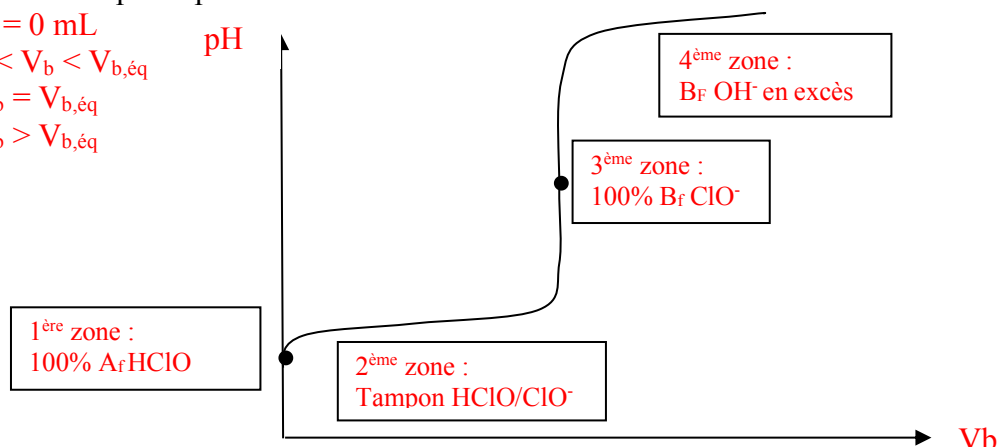
3) Dessinez l'allure théorique de la courbe de titrage. Indiquez sur chaque zone de cette courbe la nature des espèces présentes :

1^{ère} zone : $V_b = 0 \text{ mL}$

2^{ème} zone : $0 < V_b < V_{b,\text{eq}}$

3^{ème} zone : $V_b = V_{b,\text{eq}}$

4^{ème} zone : $V_b > V_{b,\text{eq}}$



- 4) Calculez le pH de la solution après ajout de 0 mL, 10 mL, 20 mL, 40 mL et 80 mL de NaOH (ne vérifiez pas les conditions d'applicabilité des formules).

V_b = 0 mL	HClO (aq) +	KOH (aq) →	ClO⁻	
Temps initial	0,0004	0	0	
Après réaction	0,0004	0	0	

Espèce(s) en solution : HClO acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 7,5 - \frac{1}{2} \log 0,02 = 4,6$$

V_b = 10 mL	HClO (aq) +	KOH (aq) →	ClO⁻	
Temps initial	0,0004	0,0001	0	
Après réaction	0,0003	0	0,0001	

Espèce(s) en solution : tampon HClO/ClO⁻

$$\text{pH} = 7,5 + \log \left(\frac{0,0001}{0,0003} \right) = 7,02$$

V_b = 20 mL	HClO (aq) +	KOH (aq) →	ClO⁻	
Temps initial	0,0004	0,0002	0	
Après réaction	0,0002	0	0,0002	

Milieu de la zone tampon ou demi-équivalence

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 7,5$$

V_b = 40 mL	HClO (aq) +	KOH (aq) →	ClO⁻	
Temps initial	0,0004	0,0004	0	
Après réaction	0	0	0,0004	

Point équivalent : ClO⁻ base faible

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 7,5 + \frac{1}{2} \log \left(\frac{0,0004}{0,060} \right) = 9,66$$

V_b = 80 mL	HClO (aq) +	KOH (aq) →	ClO⁻	
Temps initial	0,0004	0,0008	0	
Après réaction	0	0,0004	0,0004	

Espèce(s) en solution : OH⁻ base forte en excès

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\frac{0,0004}{0,100} \right) = 11,60$$