

Remédiation obligatoire de Chimie Générale - Travail II - CORRECTIF
1^{ère} année d'études de Bachelier en Sciences et en Sciences Pharmaceutiques

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	$\frac{0,77 \cdot 10^{-3}}{0,472} = 1,63 \cdot 10^{-3}$	$\frac{5,63 \cdot 10^{-3}}{0,472} = 1,19 \cdot 10^{-2}$	$\frac{5,63 \cdot 10^{-3}}{0,472} = 1,19 \cdot 10^{-2}$

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{1,19 \cdot 10^{-2} \cdot 1,19 \cdot 10^{-2}}{1,63 \cdot 10^{-3}} = 0,087 \text{ mol/L}$$

- 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 :

$$p(COCl_2) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,77 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (627+273)}{0,472} = 0,12 \text{ atm}$$

$$p(CO) = p(Cl_2) = \frac{5,63 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot (627+273)}{0,472} = 0,88 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{p(CO) \cdot p(Cl_2)}{p(COCl_2)} = \frac{0,88 \cdot 0,88}{0,12} = 6,45 \text{ atm}$$

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

- 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

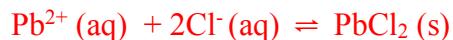
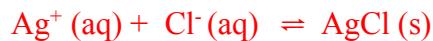
En ajoutant 100 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl 1.10^{-3} mol/L à 100 mL d'une solution 1.10^{-2} mol/L en nitrate d'argent AgNO_3 et 1.10^{-4} mol/L en nitrate de plomb (II) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, on observe l'apparition d'un précipité.

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

K_{ps} (Chlorure de plomb (II)) = $10^{-4,8}$ (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 :

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

$$Q (\text{AgCl}) = C(\text{Ag}^+) \cdot C(\text{Cl}^-) = (1.10^{-2} / 2) \cdot (1.10^{-3} / 2) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/L)}^2 > K_{ps} (\text{AgCl})$$

$$Q(\text{PbCl}_2) = C(\text{Pb}^{2+}) \cdot C(\text{Cl}^-)^2 = (1.10^{-4} / 2) \cdot (1.10^{-3} / 2)^2 = 1,25 \cdot 10^{-11} (\text{mol/L})^3 \leq K_{\text{ps}}(\text{PbCl}_2)$$

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

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



q	0	0
q - s	s	s

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

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

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^- .



q	0	0,001 mol d'ions Cl^- qui proviennent de la dissociation de KCl
q - s'	s'	0,001 + s'

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

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

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 $\text{pH} = 4,6$ 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).

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad \text{et} \quad \text{K}_a \text{ et } \text{K}_b < 10^{-2} \quad 0,1 < \frac{C_b}{C_a} < 10$$

Pour préparer la solution tampon dont il est question, on dispose d'acétate de sodium solide CH₃COONa. 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).



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

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

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

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

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 Na₂C₂O₄ 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	HCl (aq)	+	Na ₂ C ₂ O ₄ (aq) →	HC ₂ O ₄ ⁻	+	2Na ⁺ + Cl ⁻
Nombre de moles initial	0,2 · 0,020 = 0,004		0,1 · 0,020 = 0,002			
Nombre de moles après réaction	0,002		0	0,002		
2 ^{ème} neutralisation	HCl (aq)	+	HC ₂ O ₄ ⁻ (aq) →	H ₂ C ₂ O ₄	+	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 H₂C₂O₄ acide faible de K_a = 10^{-1,2} dans un volume total de 20+20 = 40mL.

La formule pH = 1/2 pK_a + 1/2 log C_a est applicable si C_a > 100 · 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.

	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	\rightleftharpoons	HC_2O_4^-	+	H^+
t_0	0,05 mol/L				
$t_{\text{éq}}$	$0,05 - x$		x		x

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

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

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

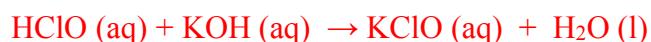
$$x = 3,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \text{ ou } \cancel{9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L à rejeter car } > 0,05 \text{ mol/L}}$$

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

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 $C_b = 0,01 \text{ mol/L}$

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

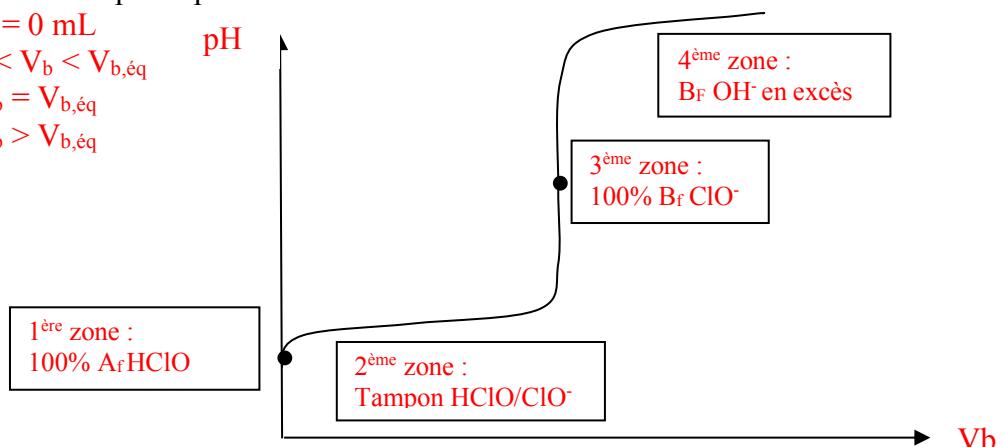
- 3) Dessinez l'allure théorique de la courbe de titrage. Indiquez sur chaque zone de cette courbe la nature des espèces présentes :

1^{ère} zone : $V_b = 0 \text{ mL}$

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

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

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



- 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	

Espèce(s) en solution : HClO acide faible

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

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⁻

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

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

$$pH = pK_a = 7,5$$

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

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

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

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