

Année 2003 / 2004

► Exercice I

Les solutions tampons « Tris » sont de type HB^+/B , où B est un composé possédant un groupement amine. Elles sont préparées par mélange, en solution aqueuse, de la base B et de HCl.

1. La réaction de HCl sur la base B (amine) peut-elle être considérée comme totale ? Justifier.
2. Un litre de solution tampon de $\text{pH} = 9,0$ a été préparé en mélangeant $0,180$ mol de la base B et $0,036$ mol de HCl. Calculer le pK_a du couple HB^+ / B .
3. Quelles quantités (en mol) de base B et de HCl doit-on dissoudre dans 1 L d'eau pour obtenir un tampon de $\text{pH} = 8,1$ et tel que la concentration totale de la base B et de son acide conjugué soit $0,12 \text{ mol L}^{-1}$?

► Exercice II

1. Une électrode d'argent plonge dans une solution saturée de AgCl. On mesure le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à une électrode de référence. La valeur mesurée est $0,50$ V. Déterminer le produit de solubilité de AgCl. Donnée : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80$ V.
2. Peut-on dissoudre $1,4$ mg de AgCl dans 100 mL d'eau ? Donnée : $M(\text{AgCl}) = 140 \text{ g mol}^{-1}$.
3. A 900 mL de solution saturée de AgCl, on ajoute 100 mL d'une solution de HCl à 1 mol L^{-1} . Quel est le potentiel de l'électrode d'argent par rapport à l'électrode de référence dans cette nouvelle solution ?

► Exercice III

On considère l'équilibre en phase gazeuse suivant : $2\text{HI} \xrightleftharpoons[(2)]{(1)} \text{H}_2 + \text{I}_2$

1. Initialement, HI est seul présent. Exprimer la constante d'équilibre en fonction de α , fraction de HI dissocié ($0 < \alpha < 1$). α dépend-elle de la pression totale ?
2. A 227°C sous une pression totale de 5 bars, la moitié de HI est dissociée. Calculer la constante d'équilibre ainsi que $\Delta_r G_{(1)}^0$.
3. On donne $\Delta_r H_{(1)}^0 = 15,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Comment varie α si la température augmente ?

Réponses

I-1

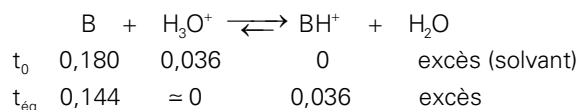
HCl est un acide fort, son pKa est inférieur à 0, sa dissociation est donc totale dans l'eau suivant : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Les protons libérés lors de cette dissociation réagissent avec la forme basique B du couple acido-basique faible suivant l'équilibre $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{BH}^+$. Comme le pKa des couples comportant une amine est en général autour de 9 (comme pour l'ammoniac), de ce couple et celui du HCl/Cl⁻ sera supérieure à 9 unités, ce qui implique une constante d'équilibre dans l'eau

$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 10^9 \gg 10^4 \text{ donc la réaction peut être considérée comme}$$

totale (quantitative) puisque 10^4 est le critère pour définir le caractère quantitatif d'une réaction.

I-2

On écrit l'équilibre acido-basique et son bilan de matière :



A l'équilibre, on a donc un mélange d'une base faible (B) et de son acide faible conjugué (BH⁺) avec :

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \Leftrightarrow \text{p}K_a = -\log \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\text{Soit : } \text{p}K_a = 9 - \log \frac{0,144/1}{0,036/1} = 9 - \log 4 = 9 - 2\log 2 = 8,4.$$

I-3

On utilise la loi de Henderson, en fixant le pH à 8,1, et connaissant le pKa grâce à la question précédente :

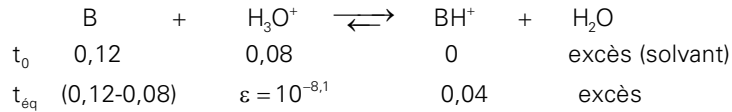
$$\text{pH} = 8,1 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8,4 + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\Leftrightarrow \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = 8,1 - 8,4 = -0,3 = -\log 2 = \log \frac{1}{2}$$

Soit pour 1 L, $n_{\text{BH}^+} = 2n_{\text{B}}$. Or, on sait aussi que $n_{\text{BH}^+} + n_{\text{B}} = 0,12 \text{ mol}$.

Donc pour ce tampon : $2n_{\text{B}} + n_{\text{B}} = 0,12 \text{ mol} \Leftrightarrow n_{\text{B}} = 0,12 / 3 = 0,04 \text{ mol}$ et $n_{\text{BH}^+} = 0,08 \text{ mol}$.

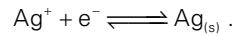
Pour le préparer, il faut donc dissoudre 0,12 mol de B et 0,08 mol de HCl qui vont produire 0,08 mol de BH⁺ suivant l'équilibre suivant :



II-1

L'équilibre de solubilité de AgCl est $\text{AgCl}_{(s)} \xrightleftharpoons{K_s} \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$, ce qui permet d'écrire le produit de solubilité correspondant $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$.

La demi-équation d'oxydoréduction du couple de l'argent est :



La loi de Nernst appliquée au couple de l'argent s'écrit :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Ag}^+] = E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log[\text{Ag}^+] \quad \text{car l'activité}$$

de $\text{Ag}_{(s)} = 1$.

Soit : $0,50 = 0,80 + 0,06 \log[\text{Ag}^+] \Leftrightarrow \log[\text{Ag}^+] = -0,30/0,06 = -5 \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Or dans une solution saturée de AgCl $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ donc $[\text{Cl}^-] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

On a donc : $K_s = (10^{-5})^2 = 10^{-10}$.

II-2

La solubilité molaire de AgCl, déterminée à la question précédente, est $s = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne une solubilité massique $s_m = s \times M = 10^{-5} \times 140 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$. Dans 100 mL, on ne peut donc dissoudre que 0,14 mg de solide.

II-3

On est ici en présence d'un effet d'ion commun car HCl, un acide fort, se dissocie totalement en solution pour libérer H₃O⁺ et Cl⁻ qui est également libéré lors de la solubilisation de AgCl. Cependant, la quantité d'ions Cl⁻ provenant de la solubilisation de AgCl est tellement faible (au maximum à saturation $n_{\text{Cl}^-} = [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} = 1 \times 0,1 = 0,1 \text{ mol}$) devant la quantité d'ions Cl⁻ provenant de la dissociation de HCl qu'on peut considérer que la concentration de Cl⁻ après mélange est entièrement due à l'ajout de HCl, soit :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{V_{\text{tot}}} = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{AgCl}} + V_{\text{HCl}}} = \frac{1 \times 0,1}{0,9 + 0,1} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Le produit de solubilité permet alors de calculer la concentration en Ag⁺ après mélange :

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \Leftrightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 10^{-10} / 0,1 = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

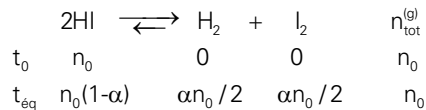
Le potentiel de l'électrode est donc :

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 + 0,06 \log(10^{-9}) = 0,80 - 0,06 \times 9 = 0,80 - 0,54 = 0,26\text{V}.$$

III-1

La fraction de HI dissociée est définie par $\alpha = n_{\text{HI}} / n_0$.

On écrit l'équilibre et son bilan de matière :



Les pressions partielles des différents gaz s'écrivent, grâce à la loi de Henry :

$$P_{\text{HI}} = x_{\text{HI}} \times P^0 = \frac{n_{\text{HI}}}{n_{\text{tot}}^{(g)}} \times P^0 = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0} \times P^0 = (1-\alpha)P^0$$

$$\text{et } P_{\text{H}_2} = P_{\text{I}_2} = \frac{\alpha n_0/2}{n_0} \times P^0 = \frac{\alpha P^0}{2}$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre, en assimilant activité et pression partielle :

$$K = \frac{a_{\text{I}_2} \times a_{\text{H}_2}}{a_{\text{HI}}^2} = \frac{(P_{\text{I}_2}/P^0) \times (P_{\text{H}_2}/P^0)}{(P_{\text{HI}}/P^0)^2} = \frac{(\alpha P^0/2)^2}{(1-\alpha)^2 (P^0)^2} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$$

On observe donc que la pression n'apparaît plus dans l'expression de la constante d'équilibre (ce qui est normale car $\sum_i \nu_i^{(g)} = -2 + 1 + 1 = 0$), donc α ne dépend pas de la pression totale.

III-2

$$\text{On a } \alpha = 0,5, \text{ donc : } K = \frac{0,5^2}{4(1-0,5)^2} = \frac{0,25}{4 \times 0,25} = 0,25 \text{ ou } \frac{1}{4}.$$

On en déduit alors :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,3 \times (273 + 227) \times \ln(1/4)$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G^0 = -8,3 \times 500 \times (-2 \ln 2)$$

$$\Leftrightarrow \Delta_r G^0 \approx 8,3 \times 500 \times (-2 \times 0,7) \approx 5800 \text{ J mol}^{-1}.$$

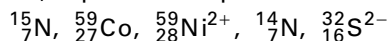
III-3

La réaction est endothermique dans le sens (1) puisque $\Delta_r H_{(1)}^0 > 0$. La loi de modération de Le Châtelier implique donc que si la température augmente, l'équilibre va se déplacer dans le sens (1) endothermique, donc α va augmenter.

Année 2004/2005

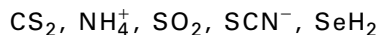
► Exercice I

Déterminez, pour chacun des atomes suivants, le nombre de protons, neutrons et électrons, et précisez lesquels sont isotopes :



► Exercice II

Ecrire une structure de Lewis des molécules ou ions suivants. Donnez la géométrie des molécules et l'hybridation de l'atome central.

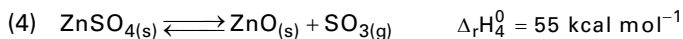
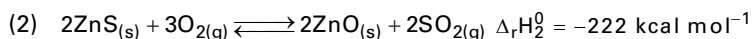
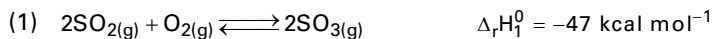


► Exercice III

De l'eau et du benzène, considérés comme non miscibles, sont en contact l'un de l'autre. L'acide formique, HCOOH que l'on notera AH, est soluble dans H₂O et dans le benzène. Quelle est la relation qui existe, à l'équilibre, entre la concentration en acide formique en phase aqueuse que n'on notera [AH]_{aq} et la concentration en acide formique en phase organique que l'on notera [AH]_{org} lorsque les deux solutions sont en contact. Justifiez.

► Exercice IV

Avec les données suivantes, déterminez le $\Delta_f H^0$ de ZnSO_{4(s)} à partir des corps simples.



► Exercice V

Calculez le pH d'une solution $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de chlorure d'ammonium, sachant que le pKa de l'ion ammonium est de 9,2 à 25°C . Justifiez.

► Exercice VI

Les vitesses initiales de la réaction $\text{CO}_{(g)} + \text{NO}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{NO}_{(g)}$ ont été mesurées expérimentalement à 540 K . Les résultats sont les suivants :

Expérience n°	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$10^4 [\text{CO}]_0 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	5	5	5	10	15,3
$10^4 [\text{NO}_2]_0 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	0,34	0,68	0,18	0,34	0,34
$10^8 v_0 \text{ (mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$	3,4	6,8	1,7	6,8	10,2

1. Quel est l'ordre de la réaction par rapport à CO et NO_2 ? Quel est l'ordre global ? Justifiez.
2. Calculez la constante de vitesse à partir des données expérimentales.
3. Calculez la vitesse initiale de la réaction si on mélange $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol de CO et $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol de NO_2 dans une enceinte de 1 litre.

Réponses

I

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

	${}^{15}_7\text{N}$	${}^{59}_{27}\text{Co}$	${}^{59}_{28}\text{Ni}^{2+}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{32}_{16}\text{S}^{2-}$
Protons (Z)	7	27	28	7	16
Neutrons (N)	8	32	31	7	16
Électrons	7	27	26	7	18

Deux atomes ${}^{A_1}_{Z_1}\text{X}_1$ et ${}^{A_2}_{Z_2}\text{X}_2$ sont isotopes si leurs noyaux ont un nombre de protons identique ($Z_1 = Z_2$) mais des nombres de neutrons N différents, donc des nombres de masses A différents ($N_1 = A_1 - Z_1 \neq N_2 = A_2 - Z_2$). ${}^{15}_7\text{N}$ et ${}^{14}_7\text{N}$ sont donc isotopes.

Un atome neutre possède autant d'électrons que de protons. Un atome chargé $n+$ ou $n-$ possède n électrons en moins ou en plus, respectivement, par rapport à son nombre de protons.

II

Molécule CS_2 :

C ($Z = 6$) : $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ et S ($Z = 16$) : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$.

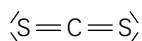
Nombre total d'électrons de valence : $N_v = 4 + 2 \times 6 = 16$ soit 8 doublets (D) à répartir.

Nombre d'électrons si tous les atomes répondaient à la règle de l'octet (duet pour H) :

$N_o = 3 \times 8 = 24$ électrons.

Nombre de liaisons : $N_l = (N_o - N_v) / 2 = (24 - 16) / 2 = 4$.

Schéma de Lewis :



La géométrie autour de l'atome central est de type AX_2 , arrangement linéaire.

Molécule NH_4^+ :

N ($Z = 7$) : $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ et H ($Z = 1$) : $1s^1$.

$N_v = 5 + 4 \times 1 - 1$ (charge) = 8 soit 4 D. $N_o = 8 + 4 \times 2 = 16$. $N_l = (16 - 8) / 2 = 4$.

Schéma de Lewis :

