

Examen de réaction chimique (1h30min)

I/- Soit l'équilibre chimique homogène : $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

On donne : $K_p(T=573\text{K}) = 6,4$ et $\Delta H^\circ_r = +56,8 \text{ kJ/mol}$.

Dans un récipient maintenu à $T = 573 \text{ K}$ et $P=1\text{atm}$, on introduit initialement 2 moles de $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$.

- 1- Calculer l'enthalpie libre $\Delta G^\circ(T=573\text{K})$. ($R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- 2- a- Donner l'expression de la pression partielle P_i de chaque composé (i) en fonction de la pression totale P et α (coefficient de dissociation de SO_2Cl_2).
b- Donner l'expression de la constante K_p en fonction de la pression totale P et α .
c- Calculer le coefficient de dissociation α de SO_2Cl_2 à l'équilibre.
d- Calculer la composition de chaque constituant à l'équilibre.
- 3- a- Quel est l'effet d'une augmentation de la pression à température constante sur cet équilibre ?
b- Quel est l'effet d'une augmentation de la température à pression constante sur cet équilibre ?

II/- On considère une solution aqueuse A d'acide chlorhydrique HCl ($C_a = 0,04 \text{ M}$) et une solution aqueuse B d'ammoniaque NH_3 ($C_b = 0,04 \text{ M}$).

- 1- Calculer le pH des solutions A et B ?
- 2- Calculer le pH des mélanges suivants :
a- 50 ml de A (HCl) + 50 ml de H_2O .
b- 50 ml de A (HCl) + 50 ml de B (NH_3).
c- 25 ml de A (HCl) + 75 ml de B (NH_3).

On donne : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

III/- On réalise la pile électrochimique suivante : $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}(0,03\text{M}) // \text{Ag}^+(0,01 \text{ M})/\text{Ag}$

- 1- Ecrire la demi-équation pour le couple (Cr^{3+}/Cr) et calculer son potentiel d'électrode $E_1 = E(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr})$.
- 2- Ecrire la demi-équation pour le couple (Ag^+/Ag) et calculer son potentiel d'électrode $E_2 = E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$.
- 3- Dessiner un schéma complet de la pile en précisant la polarité des électrodes et calculer sa force électromotrice (ΔE).
- 4- Ecrire la réaction globale entre les deux couples et calculer la constante d'équilibre K .
- 5- Calculer l'enthalpie libre standard, $\Delta G^\circ(T=298\text{K})$ de cette pile.

On donne : $E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $E_2^\circ = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$
 $R = 8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Ex I



$$\Delta H^\circ = +56,8 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 573 \text{ K}$$

$$K_p = 6,4 \quad P = 1 \text{ atm}$$

$$1) \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\text{A.N.} : \Delta G^\circ = -8,31 \times 573 \ln 6,4$$

$$\Delta G^\circ = -8839 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -8,839 \text{ kJ/mol}$$

2-

a)

	$\text{SO}_2 \text{Cl}_{2(g)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_{2(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	$n_T (\text{mol})$
E.I	2		0		0	2
E.E	$2-x$ $2-2x$		x $2x$		x $2x$	$2+x$ $2+2x$

$$\alpha = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 2\alpha$$

$$P_i = x_i P_T$$

$$P_{\text{SO}_2 \text{Cl}_2} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1+\alpha)} P_T$$

$$P_{\text{SO}_2 \text{Cl}_2} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T$$

$$P_{\text{SO}_2} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{2\alpha}{2(1+\alpha)} P_T = \frac{\alpha}{1+\alpha} P_T$$

$$b) \quad K_p = \frac{P_{\text{SO}_2} \times P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{SO}_2 \text{Cl}_2}} = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} P_T \times \frac{\alpha}{1+\alpha} P_T}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} P_T}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$$

d) composition

$$n_{\text{SO}_2 \text{Cl}_2} = 0,14 \text{ mol}$$

$$n_{\text{SO}_2} = n_{\text{Cl}_2} = 1,86 \text{ mol}$$

c) D'après la question précédente : $K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{K_p}{P_T}$$

$$\alpha^2 P_T = (1-\alpha^2) K_p \Leftrightarrow \alpha^2 (P_T + K_p) = K_p$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{P_T + K_p}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P_T + K_p}}$$

A.N.:

$$\alpha = 0,93$$

3. a) Si P augmente; l'équilibre évolue dans le sens d'une diminution du nombre de moles gazeux, donc sens indirect $\leftarrow$ ②

b) Comme $\Delta H > 0$; la réaction est endothermique.

Donc si $T \uparrow$, l'équilibre évolue dans le sens endothermique sens ① $\rightarrow$.

Ex II

solution A: HCl ($C_A = 0,04 M$) acide fort
 " B: NH_3 ($C_B = 0,04 M$) base faible.

① la solution A est celle d'un acide fort.

$$pH = -\log C_A$$

$$pH = -\log 0,04$$

$$pH = 1,4$$

① A

* B est une solution de base faible.

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_B)$$

$$= 7 + \frac{1}{2} (9,2 + \log 0,04)$$

$$pH = 10,9$$

② pH des solutions :

b) 50 mL de A (HCl) + 50 mL de B (NH_3):

$$n_A = C_A V_A$$

$$= 0,04 \times 50 \times 10^{-3}$$

$$n_A = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_B = C_B V_B$$

$$= 0,04 \times 50 \cdot 10^{-3}$$

$$n_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

	H^+	$+ NH_3$	NH_4^+
E.I	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0
E.F	0	0	$2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

la solution finale contient $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol } NH_4^+$ (acide faible)

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A) = \frac{1}{2} \left(9,2 - \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{(50+50) \times 10^{-3}} \right)$$

$$pH = 5,5$$

a) 50 mL de A(HCl) + 50 mL de H₂O

$$n_A = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Il s'agit d'une dilution de l'acide fort.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] \\ &= -\log \frac{2 \times 10^{-3}}{(50+50) \times 10^{-3}} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1,7$$

$$\text{pH} = 1,7$$

c- 25 mL de A(HCl) + 75 mL de B(NH₃)

$$n_A = C_A V_A$$

$$= 0,04 \times 25 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{n_A = 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$n_B = C_B V_B$$

$$= 0,04 \times 75 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{n_B = 3 \times 10^{-3} \text{ mol}}$$

	H ⁺	+	NH ₃	→	NH ₄ ⁺
E.I	10 ⁻³		3 × 10 ⁻³		0
E.F	0		2 × 10 ⁻³		10 ⁻³

la solution finale contient: $\left. \begin{array}{l} 2 \times 10^{-3} \text{ mol de NH}_3 \\ + 10^{-3} \text{ mol de NH}_4^+ \end{array} \right\}$

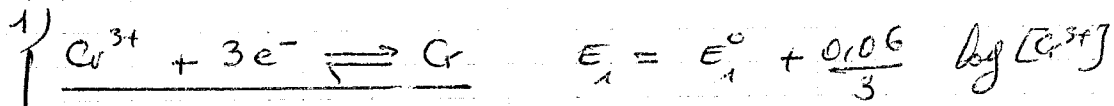
solution
Tampon

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$= \text{pK}_a + \log \frac{\frac{2 \times 10^{-3}}{V_T}}{\frac{10^{-3}}{V_T}} = \text{pK}_a + \log 2$$

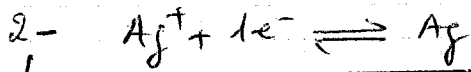
$$\boxed{\text{pH} = 9,5}$$

Ex III



$$E_1 = -0,74 + 0,02 \log 0,03$$

$$E_1 = -0,77 \text{ V}$$

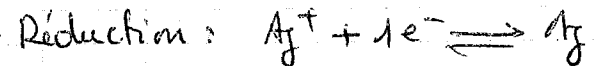
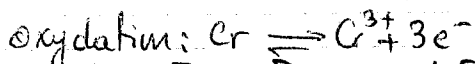
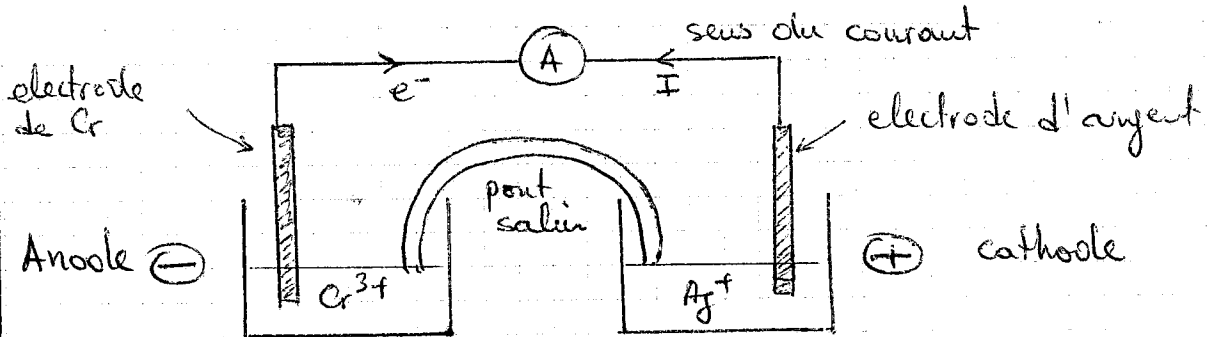
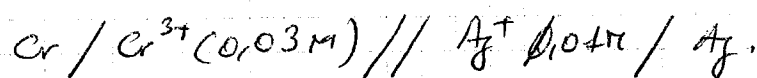


$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Ag}^+]$$

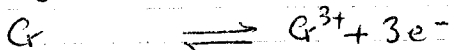
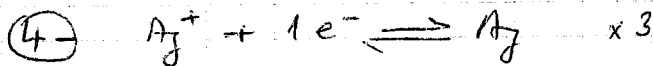
$$E_2 = 0,8 + 0,06 \log 0,01$$

$$E_2 = 0,68 \text{ V}$$

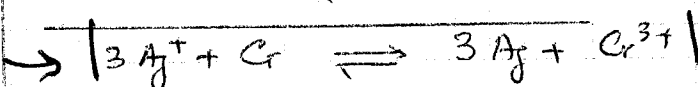
3-



$$\Delta E = E_2 - E_1 = 1,45 \text{ V}$$



$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3}$$



à l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{3} \log [\text{Cr}^{3+}] = E_2^0 + \frac{0,06}{3} \log (\text{Ag}^+)^3$$

$$0,02 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Ag}^+]^3} = E_2^0 - E_1^0 \Leftrightarrow \log K = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,02} = 50(E_2^0 - E_1^0)$$

$$K = 10^{50(E_2^0 - E_1^0)}$$

$$K = 10^{77} \text{ réaction totale.}$$

⑤ à l'équilibre $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$= -8,31 \times 298 \times \ln 10^{77}$$

$$\Delta G^0 = -439060 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^0 = -439,1 \text{ KJ/mol}$$