

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
Extrait du Contrôle de rattrapage
Exercices III et IV

Exercice III

On considère une solution d'acide acétique, CH_3COOH , de constante d'acidité K_a ($\text{p}K_a = 4,75$) et de concentration C .

- 1- En négligeant la contribution de l'eau (solution pas très diluée), donner l'expression de K_a en fonction du coefficient d'ionisation α et de C .
- 2- Calculer les valeurs du coefficient d'ionisation α de l'acide acétique pour les concentrations $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Conclure.
- 3- Déduire les valeurs de pH pour ces deux concentrations.
- 4- On considère une solution d'acide acétique de concentration $C = C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Prévoir, en justifiant votre réponse et sans faire de calcul, la valeur du coefficient d'ionisation α de l'acide acétique :
 - a- en présence de NaCl , à la même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - b- en présence de HCl , à la même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice IV

Le chromate d'argent, Ag_2CrO_4 , est un sel peu soluble dans l'eau.

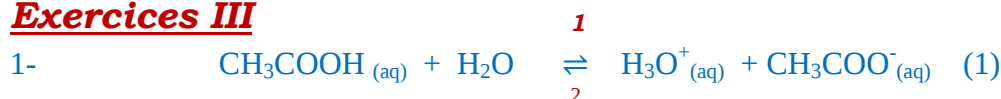
- 1- Ecrire l'équilibre de dissolution du chromate d'argent.
- 2- En admettant que les ions chromate, CrO_4^{2-} , sont indifférents, exprimer la solubilité molaire s de ce sel en fonction de son produit de solubilité $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, puis calculer sa valeur.
- 3- Calculer la solubilité s' du chromate d'argent dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. (AgNO_3 est totalement dissocié dans l'eau).
- 4- A une solution mixte d'ions CrO_4^{2-} et Cl^- de même concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute progressivement des ions Ag^+ . Déduire, en justifiant votre réponse, les phénomènes observés.

Données à 298K : $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-12}$; $K_s(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
Extrait du Contrôle de rattrapage

Corrigé
Exercices III et IV

Exercices III



Etat initial	C	excès	≈ 0	0
A l'équilibre	$C(1-\alpha)$	excès	$\approx C\alpha$	$C\alpha$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (1)$$

2- Pour $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $K_a/C_1 = 10^{-2,75} < 10^{-2} \Rightarrow \alpha_1$ est négligeable devant 1. Il s'en suit :

$$\alpha_1 = \left(\frac{K_a}{C_1} \right)^{1/2} \approx 0,042$$

N.B: On peut aussi résoudre l'équation du second degré obtenue à partir l'équation (1).

Pour $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $K_a/C_2 = 10^{-1,75} > 10^{-2} \Rightarrow \alpha_2$ n'est pas négligeable devant 1. Il faut résoudre l'équation du second degré : $C_2\alpha_2^2 + K_a\alpha_2 - K_a = 0$. Soit

$$\alpha_2 = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC_2}}{2C_2} \approx 0,125$$

$\alpha_2 > \alpha_1$ et $C_2 < C_1$, la dilution favorise l'ionisation de l'acide (conformément à la loi de dilution d'Ostwald).

3- On a $[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha$ (on a négligé l'ionisation de l'eau)

On a donc $\text{pH}_1 = -\log(C_1\alpha_1) \quad \text{pH}_1 = 3,375$

et $\text{pH}_2 = -\log(C_2\alpha_2) \quad \text{pH}_2 = 3,90$

4- a- Na^+ et Cl^- sont des ions indifférents. Donc l'ajout de NaCl n'aura aucun effet sur l'équilibre de dissociation de l'acide acétique, $\alpha \approx 0,042$.

b- On a, dans ce cas, un mélange d'un acide faible et d'un acide fort de même concentration. La présence des ions H_3O^+ provenant de HCl, régresse l'équilibre d'ionisation de CH_3COOH (déplacement de l'équilibre (1) dans le sens 2)

Par conséquent, α tend vers zéro $\alpha \rightarrow 0$.

Exercices IV



2- Solubilité dans l'eau pure :



Excès - s 2s s

Produit de solubilité : $K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$, $K_s = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$,

Solubilité : $s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$ A.N : $s = 7,368 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

3- Solubilité dans une solution de nitrate d'argent de concentration $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$:



Excès - s' 2s' + C s'

$K_s = (2s' + C)^2 \cdot s' \rightarrow$ on a une équation de troisième degré. On fait l'approximation

suivante : $2s' \ll C \rightarrow s' \approx \frac{K_s}{C^2}$ A.N : $s' = 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$

Vérification de l'approximation : $2s' = 2 \cdot 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \ll C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

4- Calculons les concentrations d'ions Ag^+ de début de précipitation de Ag_2CrO_4 et de AgCl .

$$[\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \left(\frac{K_{s_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} \right)^{1/2} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} = \frac{K_{s_{\text{AgCl}}}}{[\text{Cl}^-]} = 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} < [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ Donc, AgCl précipite en premier lieu.

Ainsi, lorsqu'on ajoute progressivement des ions Ag^+ à cette solution mixte, les phénomènes observés seront tels que :

- Pour $[\text{Ag}^+] < [\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}}$, aucun des deux sels ne précipite : pas de précipité.
- Pour $[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl}} \leq [\text{Ag}^+] < [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, on a précipitation de AgCl seul.
- Pour $[\text{Ag}^+] \geq [\text{Ag}^+]_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$, on a précipitation simultanée des deux sels AgCl et Ag_2CrO_4 .