

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)
2^{ème} Contrôle (Durée 2 h)

***Les exercices I, II, III, IV, V et VI sont indépendants**

***Barème : I (4,5 points) ; II (2,5 (points) ; III (2points) ; IV (4,5 points) ; V (4 points) ; VI (2,5 points).**

Données relatives à toute l'épreuve :

$T = 298\text{K}$; $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,18$; $\text{pK}_e = 14$; $\text{pK}_s(\text{BaF}_2) = 5,86$; $M_{\text{NaF}} = 42 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice I

On considère une solution aqueuse d'acide fluorhydrique, HF.

- 1- Ecrire toutes les réactions en solution.
- 2- Ecrire les relations entre les concentrations des différentes espèces en solution.
- 3- Calculer la valeur du pH pour les deux concentrations suivantes :

$C_1 = 10^{-1} \text{ M}$ et $C_2 = 10^{-3} \text{ M}$ (Toute approximation faite doit être justifiée).

Exercice II

On prépare deux solutions aqueuses de fluorure de sodium, NaF, (sel très soluble dans l'eau) de concentration $C'_1 = 10^{-1} \text{ M}$ et $C'_2 = 10^{-3} \text{ M}$.

- 1- Ecrire toutes les réactions en solution.
- 2- Calculer les valeurs de pH de ces deux solutions (Toute approximation faite doit être justifiée).

Exercice III

A un litre d'une solution aqueuse de l'acide HF de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ M}$, on ajoute sans variation de volume, 4,2g de NaF solide.

- 1- Quelle est la nature acido-basique de la solution obtenue ? Justifier.

2- Calculer la valeur du pH de cette solution.

Exercice IV

On se propose de tracer la courbe de salification d'une solution aqueuse de l'acide HF de concentration $C_a = 10^{-1}$ M, par une solution de soude (NaOH) de même concentration ($C_b = 10^{-1}$ M). Pour cela, à un volume, $V_a = 10$ mL, de cet acide on ajoute différents volumes, V_b , de la base.

1- Calculer le volume, V_e , de soude nécessaire pour la salification totale de l'acide HF.

2- En tenant compte de la nature de la solution, et sans faire de démonstration, donner l'expression du pH et calculer sa valeur pour chacun des volumes ajoutés de base :

$V_b = 0$, $V_e/2$, V_e et $3V_e/2$.

3- Donner l'allure de la courbe, en y indiquant les coordonnées des points particuliers.

Exercice V

Les ions fluorures, F^- , forment avec les ions baryum, Ba^{2+} , le sel peu soluble BaF_2 .

1- En supposant que l'ion fluorure, F^- , est indifférent, calculer la solubilité molaire, s , de BaF_2 dans l'eau.

2- En tenant compte du caractère acido-basique de l'ion F^- , établir l'expression de la solubilité, s' , de ce sel en fonction de K_a , K_s et la concentration en ions H_3O^+ .

3- a- Calculer la valeur de s' , ainsi que les concentrations des autres espèces en solution pour un $pH = 1$.

b- A partir de quelle valeur de pH, peut-on négliger l'effet du caractère acido-basique de l'ion fluorure sur la solubilité de ce sel.

Exercice VI

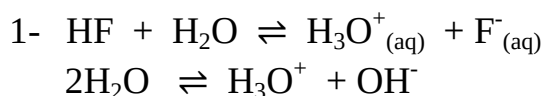
L'oxydation de l'ion chlorure, Cl^- , par l'ion hypochlorite, ClO^- , en milieu acide, conduit à un dégagement du dichlore gazeux, Cl_2 .

En précisant les différentes étapes, équilibrer cette réaction.

FILIERES SMC/SMP
Module de Chimie Générale II (S2)

Corrigé du 2^{ème} Contrôle

Exercice I



2- L.A.M : $K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}$; $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$

C.M : $[\text{F}^-] + [\text{HF}] = C_a$; N.E : $[\text{OH}^-] + [\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

2- $C_a = C_1 = 10^{-1}\text{M}$:

On a une solution d'acide faible.

Si l'on suppose que les deux approximations sont valables : -milieu assez acide
 -acide peu dissocié

On aura :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_1) = 2,09.$$

$pH < 6,5 \Rightarrow$ la 1^{ère} approximation est vérifiée.

$pH < pK_a - 1 = 2,18 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation est vérifiée.

$C_a = C_2 = 10^{-3}\text{M}$:

Si l'on suppose que les deux approximations sont valables : -milieu assez acide
 -acide peu dissocié

On aura :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_2) = 3,09.$$

$pH < 6,5 \Rightarrow$ la 1^{ère} approximation est vérifiée.

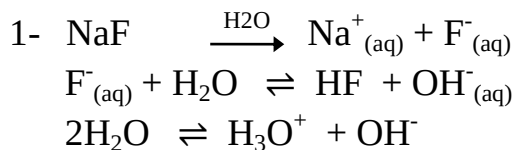
$pH > pK_a - 1 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation n'est pas vérifiée : l'acide est suffisamment dissocié.

N.E $\Rightarrow [\text{F}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$; C.M $\Rightarrow [\text{HF}] = C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]$; L.A.M $\Rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]}$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a C_2 = 0 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2}}{2} = 5,47 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

$\Rightarrow pH = 3,26.$

Exercice II



$$2- \underline{C_b = C'_1 = 10^{-1}\text{M}}:$$

On a une solution de base faible.

Si l'on suppose que les deux approximations sont valables : -milieu assez basique
-base peu dissociée

On aura :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C'_1) = 8,09.$$

$pH > 7,5 \Rightarrow$ la 1^{ère} approximation est vérifiée.

$pH > pK_a + 1 = 4,18 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation est vérifiée.

$$\underline{C_b = C'_2 = 10^{-3}\text{M}}:$$

Si l'on suppose que les deux approximations sont valables :

$$\text{On aura : } pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log C'_2) = 7,09.$$

$pH < 7,5 \Rightarrow$ la 1^{ère} approximation n'est pas vérifiée (le milieu n'est pas suffisamment basique).

$pH > pK_a + 1 = 4,18 \Rightarrow$ la 2^{ème} approximation est vérifiée.

$$N.E : [\text{OH}^-] + [\text{F}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{F}^-] = C'_2 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$C.M : [\text{F}^-] + [\text{HF}] = C'_2 \Rightarrow [\text{HF}] = C'_2 - [\text{F}^-] \Rightarrow [\text{HF}] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$L.AM : K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{C'_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_e}{K_a + C'_2}} = 6,307 \cdot 10^{-8} \text{ M} \quad \text{et} \quad pH = 7,2$$

Exercice III

1- On a un mélange d'un acide faible, HF, et d'un sel de sa base conjuguée, NaF. Il s'agit donc d'une solution tampon.

2- Le pH d'une solution tampon est donné par l'expression :

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$C_a = 10^{-1} M \text{ et } C_b = \frac{n_{NaF}}{V} = \frac{m_{NaF}}{M_{NaF} V} = 10^{-1} M .$$

Donc

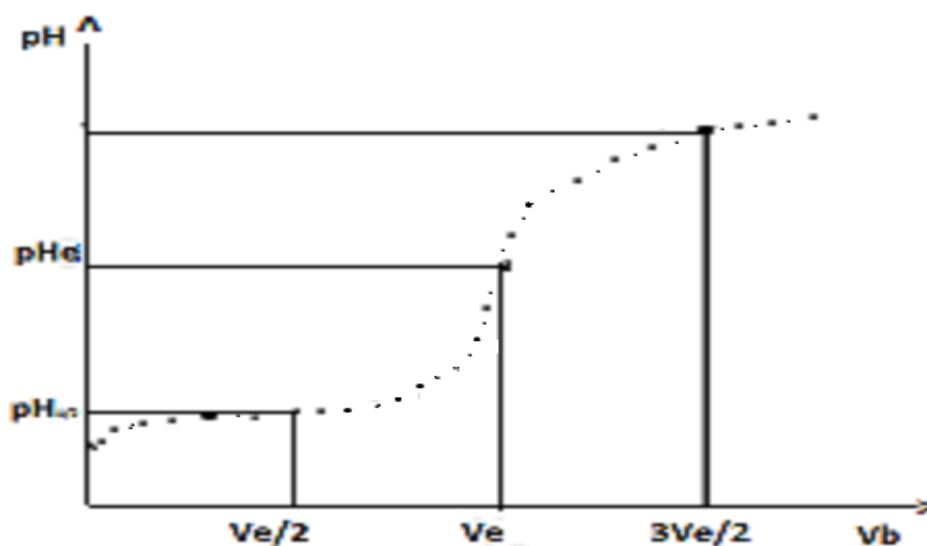
$$pH = pK_a = 3,18$$

Exercice IV

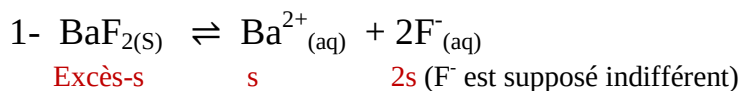
1- Au point d'équivalence, on a $C_a V_a = C_b V_e \Rightarrow V_e = C_a V_a / C_b = 0,1 \cdot 10 / 0,1 = 10 \text{ mL}$.

2-

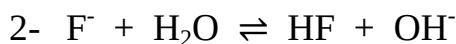
V_b ajouté	Nature de la solution	Expression du pH	Valeur du pH
$V_b = 0$	Acide faible	$pH = 1/2(pK_a - \log C_a)$	2,09
$V_b = V_e/2$	Solution tampon	$pH = pK_a + \log(C'_b/C'_a) = pK_a$	3,18
$V_b = V_e$	Base faible	$pH = 7 + 1/2(pK_a + \log C'_b)$	7,94
$V_b = 3V_e/2$	Excès de base forte	$pH = 14 + \log C'_b$	12,3



Exercice V



$$K_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = (K_s/4)^{1/3} \quad s = 7,014 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$



$$[\text{Ba}^{2+}] = s ; [\text{F}^{-}] + [\text{HF}] = 2s$$

$$2s = [\text{F}^{-}] \left(1 + \frac{[\text{HF}]}{[\text{F}^{-}]} \right) = [\text{F}^{-}] \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \right) = \sqrt{\frac{K_s}{s}} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \right)$$

$$\Rightarrow 2s^{3/2} = \sqrt{K_s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \right)$$

$$\Rightarrow s = \left[\frac{1}{2} \sqrt{K_s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \right) \right]^{2/3}$$

3-a- $\text{pH} = 1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\Rightarrow s = [\text{Ba}^{2+}] \approx 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{F}^{-}] = \left(\frac{K_s}{[\text{Ba}^{2+}]} \right)^{1/2} = \left(\frac{K_s}{s} \right)^{1/2} \approx 2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

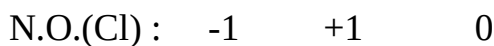
$$[\text{HF}] = \frac{[\text{F}^{-}][\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \approx 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

b- Si l'effet du caractère acido-basique de l'ion F⁻ est négligeable on a :

$$s = \left(\frac{K_s}{4} \right)^{1/3} = \left[\frac{1}{2} \sqrt{K_s} \left(1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{K_a} \right) \right]^{2/3}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^{+}]/K_a \ll 1 \text{ ou } [\text{H}_3\text{O}^{+}]/K_a < 0,1 \Rightarrow \text{pH} > \text{p}K_a + 1 = 4,18.$$

Exercice VI



On a donc les couples Ox/Red : $\text{Cl}_2/\text{Cl}^{-}$ et $\text{ClO}^{-}/\text{Cl}_2$

- Couple Cl_2/Cl^- : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
- Couple ClO^-/Cl_2 : $2\text{ClO}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$
 $2\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2$
 $2\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- Réaction globale :
 $2\text{ClO}^- + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$