TEST25 - Chimie

♠ Encadrer les résultats

1. Exprimer la solubilité s de $AgCH_3COO(s)$ en fonction de :

$$h = [H_3O^+]$$

 K_A

la constante d'acidité du couple CH_3COOH/CH_3COO^- .

- **2.** Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $Al(OH)_3(s)$ dont le produit de solubilité est défini via $pK_s = 32$, dans une solution contenant initialement des ions aluminium Al^{3+} à la concentration C = 0,01 mol.L⁻¹ dans laquelle on verse progressivement de la soude.
- **3.** On considère l'action de Fe^{3+} sur Zn(s). Écrire l'équation de réaction et calculer la constante d'équilibre K. On donne les potentiels standards des couples considérés :

$$E_1^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = +0.77 \text{ V}$$

$$E_2^o(Zn^{2+}/Zn(s)) = -0.76 \text{ V}$$

- <u>4.</u> Dresser l'ébauche du diagramme potentiel pH simplifié du chlore, qui tient compte des espèces Cl^- , Cl_2 , HClO et ClO^- .
- **5.** Définir puis établir l'expression du temps de demi-réaction dans le cas d'un ordre 1.

Corrigé

1. On a :

$$AgCH_3COO(s) = Ag^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

de manière classique :

$$s = \lceil Ag^+ \rceil$$

or CH_3COO^- présente des propriétés basiques et peut donner CH_3COOH , ainsi :

$$s = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

de plus :

$$\frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = K_A$$

il vient:

$$s = \left[CH_3COO^{-}\right]\left(1 + \frac{h}{K_A}\right)$$

on a également :

$$[Ag^+][CH_3COO^-] = K_s$$

soit:

$$s = \frac{K_s}{\lceil Ag^+ \rceil} \left(1 + \frac{h}{K_A} \right)$$

comme :

$$[Ag^+] = s$$

on a :

$$s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{h}{K_A} \right)$$

finalement:

$$s = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{h}{K_A}\right)}$$

2. L'équation de dissolution de $Al(OH)_3$ est :

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+}(aq) + 3HO^{-}(aq)$$

à l'équilibre, quand le solide a précipité, on a :

$$[Al^{3+}][HO^{-}]^{3} = K_{s}$$

d'où:

$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]}\right)^{1/3}$$

au pH de début de précipitation, on considère que le premier grain de solide apparaît, on n'a donc consommé qu'un seul ion de Al^{3+} , la concentration dans la solution est quasiment égale à la concentration initiale, soit :

$$[Al^{3+}] \approx 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

de plus, via l'autoprotolyse de l'eau, on a, à tout instant :

$$[H_3O^+][HO^-] = K_e = 10^{-14}$$

ainsi :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]}\right)^{1/3}$$

il vient finalement :

$$[H_3O^+] = \frac{K_e}{\left(\frac{K_s}{\lceil Al^{3+} \rceil}\right)^{1/3}}$$

et donc:

$$pH = -\log\left(\frac{K_e}{\left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]}\right)^{1/3}}\right)$$

$$pH = -\log\left(\frac{10^{-14}}{\left(\frac{10^{-32}}{0.01}\right)^{1/3}}\right)$$

on trouve alors finalement (sans calculatrice!):

$$pH = 4$$

3. Soient les demi-équations associées aux équations de Nernst (on ne se soucis pas de l'homogénéité par soucis de lisibilité ici, mais ça n'est pas rigoureux) :

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+}$$

$$E_1 = E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

et:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} = Zn(s)$$

 $E_2 = E_2^o + \frac{0.06}{2} \log[Zn^{2+}]$

l'équation de réaction est :

$$2Fe^{3+}$$
 $(aq) + Zn$ $(s) = 2Fe^{2+}$ $(aq) + Zn^{2+}$ (aq)

avec sa condition d'équilibre:

$$\frac{[Fe^{2+}]^2[Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} = K$$

On peut écrire:

$$2E_1 = 2E_1^o + 2 \times 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

soit:

$$2E_1 = 2E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

et:

$$2E_2 = 2E_2^o + 0,06\log[Zn^{2+}]$$

à l'équilibre $E_1 = E_2$ donc $2E_1 = 2E_2$ (si si !) Soit :

$$2E_1^o + 0,06\log\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = 2E_2^o + 0,06\log[Zn^{2+}]$$

il vient :

$$2E_1^o - 2E_2^o = 0,06 \log \left(\frac{[Fe^{2+}]^2 [Zn^{2+}]}{[Fe^{3+}]^2} \right)$$

soit:

$$2E_1^o - 2E_2^o = 0,06 \log K$$

finalement:

$$K = 10^{\frac{2(E_1^o - E_2^o)}{0.06}}$$

l'application numérique donne :

$$K = 10^{51}$$

- **4.** Voir cours.
- **5.** Pour l'ordre 1, on a :

$$[A](t) = [A]_0 e^{-kt}$$

par définition, à $t_{1/2}$ on a consommé la moitié du réactif limitant, il en reste donc la moitié, ainsi, à $t_{1/2}\,$:

$$[A](t = t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2}$$

ainsi :

$$[A](t_{1/2}) = \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}}$$
$$\frac{1}{2} = e^{-kt_{1/2}}$$
$$-\ln(2) = -kt_{1/2}$$
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$