

Correction interrogation IE2 18/12/2014

Question	Résultat																														
I	Dissociation du phosgène																														
1	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$																														
2	<p>A P fixée, effet de T dépend du signe de $\Delta_r H_{298}$.</p> $\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298(CO_g)}^0 + \Delta_f H_{298(Cl_{2g})}^0 - \Delta_f H_{298(COCl_{2g})}^0 = -110,5 + 0 + 220,1 = 109,6 \text{ kJ/mol}$ <p>Si T augmente, sens direct</p> <p>A T constante, V diminue, évolue dans le sens qui favorise la diminution du nb de mol de gaz, sens indirect</p>																														
3	$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298)$ $\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}$ <p>avec $\Delta C_p = C_{p(CO_g)} + C_{p(Cl_{2g})} - C_{p(COCl_{2g})} = 6 \text{ J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}$</p>																														
4	<p>Calcul de $\int_{298}^{700} \Delta C_p dT = 2412 \text{ J.mol}^{-1}$</p> <p>Calcul de $\Delta_r S_{298}^0 = 197,7 + 223,1 - 283,8 = 137 \text{ J.mol}^{-1}$</p> <p>Calcul de $\int_{298}^{700} \frac{\Delta C_p}{T} dT = 5,12 \text{ J.K}^{-1} \text{.mol}^{-1}$</p> <p>Sur l'intervalle de T, $\int_{298}^T \Delta C_p dT \ll \Delta_r H_{298}^0$ et $\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \ll \Delta_r S_{298}^0$</p> <p>Approximations validées</p>																														
5	$\Delta_r G_{673}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -RT \ln K_{673} = 109600 - 673 * 137 = 17400 \text{ J.mol}^{-1}$ $K_{673} = 0,045$																														
6	<p>En partant du phosgène seul</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th colspan="3">$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$</th> <th>Nb moles</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>n_0</td> <td></td> <td></td> <td>n_0</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$-x$</td> <td>$+x$</td> <td>$+x$</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Eq</td> <td>$n_0 - x$</td> <td>x</td> <td>x</td> <td>$n_0 + x$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$n_0(1 - \alpha)$</td> <td>$n_0 \alpha$</td> <td>$n_0 \alpha$</td> <td>$n_0(1 + \alpha)$</td> </tr> <tr> <td>x_i</td> <td>$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$</td> <td>$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$</td> <td>$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Définition $\alpha = x/n_0$</p> $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_T \quad \text{et donc} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P_T + K_p}}$ <p>et à 673 K sous $P_T = 1 \text{ bar}$, $\alpha = 0,21$</p>	Etat	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Nb moles	Initial	n_0			n_0		$-x$	$+x$	$+x$		Eq	$n_0 - x$	x	x	$n_0 + x$		$n_0(1 - \alpha)$	$n_0 \alpha$	$n_0 \alpha$	$n_0(1 + \alpha)$	x_i	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	
Etat	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Nb moles																											
Initial	n_0			n_0																											
	$-x$	$+x$	$+x$																												
Eq	$n_0 - x$	x	x	$n_0 + x$																											
	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0 \alpha$	$n_0 \alpha$	$n_0(1 + \alpha)$																											
x_i	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + \alpha}$																												
7	$V = N - r - r' + n - \varphi = 3 - 1 - 1 + 2 - 1 = 2$ <p>Expression + def des variables + valeur</p>																														

<p>8</p>	<p>$P_{CO} = P_{Cl_2}$ $P_{CO} + P_{Cl_2} + P_{COCl_2} = P_T$ et donc $P_{COCl_2} = P_T - 2P_{CO}$ $K_{P(T)} = \frac{P_{CO}P_{Cl_2}}{P_{COCl_2}} = \frac{(P_{CO})^2}{P_T - 2P_{CO}}$ Soit 3 équations Variables intensives: T, P_T, P_{CO}, P_{Cl_2} et P_{COCl_2} : 5 inconnues En fixant 2 paramètres (ex P_T et T), tous les autres seront connus.</p>																																		
<p>9</p>	<p>Pour $\alpha = 0,25$, $P_T = K_p \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = 0,045 \cdot \frac{(1 - 0,25^2)}{0,25^2} = 0,675 \text{ bar}$ Pour $\alpha < 0,25$, $P_T > 0,675$ bar (cf Le Châtelier)</p>																																		
<p>10</p>	<p>Le châtelier : somme de P_i des réactants diminue alors que T et P sont identiques au cas précédent : évolution dans le sens direct : $\alpha' > \alpha$</p>																																		
<p>11</p>	<table border="1" data-bbox="427 683 1442 887"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th colspan="3">$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$</th> <th>Air</th> <th>Nb moles</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>1</td> <td></td> <td></td> <td>1</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$-\alpha'$</td> <td>$+\alpha'$</td> <td>$+\alpha'$</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Eq.</td> <td>$1 - \alpha'$</td> <td>α'</td> <td>α'</td> <td>1</td> <td>$2 + \alpha'$</td> </tr> <tr> <td>x_i</td> <td>$\frac{1 - \alpha'}{2 + \alpha'}$</td> <td>$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$</td> <td>$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$</td> <td>$\frac{1}{2 + \alpha'}$</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>$K_p = \frac{(\alpha')^2}{\frac{(2 + \alpha')^2}{1 - \alpha'}} \cdot P_T$</p> <p>$(P_T + K_p)(\alpha')^2 + K_p\alpha' - 2K_p = 0$</p> <p>Soit $1.045(\alpha')^2 + 0.045\alpha' - 0.09 = 0$</p> <p>$\Delta = 0.045^2 + 4 * 1.045 * 0.09 = 0.378225$</p> <p>$\alpha'_1 = \frac{-0.045 - \sqrt{\Delta}}{2 * 1.045} < 0$</p> <p>$\alpha'_2 = \frac{-0.045 + \sqrt{\Delta}}{2 * 1.045} = 0.27(3)$</p> <p>$x_{COCl_2} = \frac{1 - 0.27}{2.27} = 0.322$</p> <p>$x_{CO} = x_{Cl_2} = \frac{0.27}{2.27} = 0.119$</p> <p>$x_{air} = \frac{1}{2.27} = 0.440$</p> <p>$x_{N_2} = 0.8 * x_{air} = 0.352$</p> <p>$x_{O_2} = 0.2 * x_{air} = 0.088$</p>					Etat	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Air	Nb moles	Initial	1			1	2		$-\alpha'$	$+\alpha'$	$+\alpha'$	0		Eq.	$1 - \alpha'$	α'	α'	1	$2 + \alpha'$	x_i	$\frac{1 - \alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{1}{2 + \alpha'}$	
Etat	$COCl_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + Cl_{2(g)}$			Air	Nb moles																														
Initial	1			1	2																														
	$-\alpha'$	$+\alpha'$	$+\alpha'$	0																															
Eq.	$1 - \alpha'$	α'	α'	1	$2 + \alpha'$																														
x_i	$\frac{1 - \alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{\alpha'}{2 + \alpha'}$	$\frac{1}{2 + \alpha'}$																															

Question	Résultat																																				
II	Décomposition de BaO₂																																				
1	$2 \text{BaO}_{2(s)} \leftrightarrow 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(gaz)}$ $V = N - r - r' + n - \phi = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$ Variables : T, $P_T = P_{O_2}$ Si 1 paramètre (P ou T) est fixé, l'autre l'est aussi : 1 relation particulière entre T et P : $K = P_{O_2}$																																				
2	$n_{\text{BaO}_2} = \frac{m_{\text{BaO}_2}}{M_{\text{BaO}_2}} = \frac{9}{169,3} = 0.0532 \text{ mole}$ Pour créer la pression d'éq à $737^\circ\text{C} = 1010\text{K}$, il faut : $n_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot V}{RT} = \frac{0.186 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8.314 \cdot 1010} = 0.0044 \text{ mole}$ Il faut au moins $n_{\text{BaO}_2} = 2 \cdot n_{O_2} = 0.0088 \text{ mole}$: il y a assez de BaO ₂ , l'équilibre est établi. <table border="1" style="margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th colspan="3">$2 \text{BaO}_{2(s)} \leftrightarrow 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(gaz)}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>n_{BaO_2}</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>-2x</td> <td>+2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Eq.</td> <td>$n_{\text{BaO}_2} - 2x$</td> <td>2x</td> <td>$x = n_{O_2}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$0.0532 - 2 \cdot 0.0044 = 0.044$</td> <td>0.0088</td> <td>0.0044</td> </tr> </tbody> </table>	Etat	$2 \text{BaO}_{2(s)} \leftrightarrow 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(gaz)}$			Initial	n_{BaO_2}				-2x	+2x	+x	Eq.	$n_{\text{BaO}_2} - 2x$	2x	$x = n_{O_2}$		$0.0532 - 2 \cdot 0.0044 = 0.044$	0.0088	0.0044																
Etat	$2 \text{BaO}_{2(s)} \leftrightarrow 2 \text{BaO}_{(s)} + \text{O}_{2(gaz)}$																																				
Initial	n_{BaO_2}																																				
	-2x	+2x	+x																																		
Eq.	$n_{\text{BaO}_2} - 2x$	2x	$x = n_{O_2}$																																		
	$0.0532 - 2 \cdot 0.0044 = 0.044$	0.0088	0.0044																																		
3	Si on ajoute du O ₂ à volume constant : P augmente donc il se reformera du BaO ₂ pour consommer O ₂ et ramener P _{O₂} à 0.186 bar. (Le Chatelier) Si on ajoute du BaO : rien ne se passe																																				
II	pH d'un mélange d'acide et de base faible																																				
1	<table border="1" style="margin-bottom: 10px;"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th colspan="4">$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>C_A</td> <td></td> <td></td> <td>10^{-7}</td> </tr> <tr> <td></td> <td>-x</td> <td></td> <td>+x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Eq.</td> <td>$C_A - x$</td> <td></td> <td>x</td> <td>$x + \epsilon$</td> </tr> </tbody> </table> <table border="1" style="margin-bottom: 10px;"> <thead> <tr> <th>Etat</th> <th colspan="3">$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Initial</td> <td>Excès</td> <td>10^{-7}</td> <td>10^{-7}</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Eq.</td> <td></td> <td>$10^{-7} - a$</td> <td>$10^{-7} + x - a = x + \epsilon$</td> </tr> </tbody> </table> 4 inconnues : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ 4 équations : $C_A = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$ $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}}$ $K_e = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ $K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$ Solution acide : on suppose $[\text{H}_3\text{O}^+] = x$ (on néglige l'auto-protolyse de l'eau)	Etat	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$				Initial	C_A			10^{-7}		-x		+x	+x	Eq.	$C_A - x$		x	$x + \epsilon$	Etat	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$			Initial	Excès	10^{-7}	10^{-7}				+x	Eq.		$10^{-7} - a$	$10^{-7} + x - a = x + \epsilon$
Etat	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$																																				
Initial	C_A			10^{-7}																																	
	-x		+x	+x																																	
Eq.	$C_A - x$		x	$x + \epsilon$																																	
Etat	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$																																				
Initial	Excès	10^{-7}	10^{-7}																																		
			+x																																		
Eq.		$10^{-7} - a$	$10^{-7} + x - a = x + \epsilon$																																		

$$K_A = \frac{x^2}{C_A - x} \text{ soit } x^2 + K_A x - K_A C_A = 0$$

Résolution équation du 2nd ordre :

$$\Delta = K_A^2 + 4 \cdot K_A \cdot C_A$$

$$x_2 = \frac{-K_A - \sqrt{\Delta}}{2} < 0 \text{ et } x_1 = \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2}$$

Or $K_A \ll 4C_A$; solution est peu diluée, acide peu dissociée :

$$K_A \approx \frac{x^2}{C_A}$$

$$x = (K_A \cdot C_A)^{1/2} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log(x) = 2,87$$

On vérifie bien que l'acide est peu dissocié : $\frac{x}{C_A} = 1,33\%$ et $x \gg 10^{-7}$

2

Etat	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Initial	C_B			10^{-7}
	$-y$		$+y$	$+y$
Eq.	$C_B - y$		y	$y + \epsilon$

Etat	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Initial	Excès	10^{-7}	10^{-7}
		$+y$	
Eq.	$C_A - x$	$10^{-7} + y - a$ $= y + \epsilon$	$10^{-7} - a$

4 inconnues : $[\text{NH}_3]_{\text{eq}}$, $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$, $[\text{OH}^-]_{\text{eq}}$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

4 équations : $C_B = [\text{NH}_3]_{\text{eq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = [\text{OH}^-]_{\text{eq}}$$

$$K_e = [\text{OH}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]_{\text{eq}} \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-4,8}$$

Solution basique : on suppose $[\text{OH}^-] = y$ (on néglige l'auto-protolyse de l'eau)

$$K_B = \frac{y^2}{C_B - y} \text{ soit } y^2 + K_B y - K_B C_B = 0$$

Résolution équation du 2nd ordre :

$$\Delta = K_B^2 + 4 \cdot K_B \cdot C_B$$

$$y_2 = \frac{-K_B - \sqrt{\Delta}}{2} < 0 \text{ et } y_1 = \frac{-K_B + \sqrt{\Delta}}{2}$$

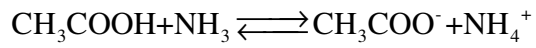
Or $K_B \ll 4C_B$; solution est peu diluée, base peu dissociée :

$$K_B \approx \frac{y^2}{C_B}$$

$$y = (K_B \cdot C_B)^{1/2} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_e}{y} \text{ et } \text{pH} = 14 + \log(y) = 11,1$$

On vérifie bien que la base est peu dissociée : $\frac{y}{C_B} = 1,26\%$ et $y \gg 10^{-7} \text{ M}$

3a)

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}} = \frac{K_{A(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}}{K_{A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)}} = 10^{4.45}$$

Réaction très déplacée vers la droite : presque totale

3b)

Etat	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$			
Initial	0.05	0.05		
	-x	-x	+x	+x
Eq.	0.05-x	0.05-x	x	x

$$K = \frac{x^2}{(0.05-x)^2}$$

Solution : $x = 0.04970 \text{ M}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_A(0.05-x)}{x} = 1.05 \cdot 10^{-7} \text{ et } \text{pH} = 6.97$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.9 \cdot 10^{-3} \text{ et } \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 166$$