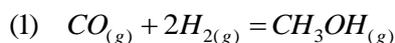


Thermochimie

Exercice A : A propos du méthanol

On étudie la préparation industrielle du méthanol en présence d'un catalyseur selon l'équation

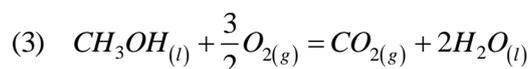


Les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques et on suppose de plus la réaction totale.

- a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K et 523K.
- b) La température de vaporisation du méthanol est de 337K. Proposer un cycle thermodynamique, faisant intervenir l'enthalpie de vaporisation du méthanol ($\Delta_{\text{vap}}H^\circ(337 \text{ K}) = 7,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), permettant de déterminer l'enthalpie standard de la réaction d'équation (2) à 298K. Faire l'AN.



- c) En déduire l'enthalpie standard de formation du méthanol liquide à 298K.
- d) Le méthanol peut être utilisé comme carburant, il se produit alors la réaction de combustion d'équation



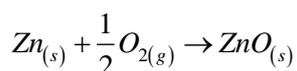
Quelle est l'énergie libérée par la combustion d'une mole de méthanol liquide à 298K ?

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}, 298 \text{ K}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

	CO(g)	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	CH ₃ OH(g)	CH ₃ OH(l)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-110,5	0	-285,8	-201,2	
$C^\circ_{p,m}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	28,6	27,8		8,4	81,1

Exercice B : Combustion du Zinc

On étudie la réaction du Zinc avec le dioxygène de l'air, dans les proportions stœchiométriques (n moles de Zn engagées). Il s'agit d'une combustion (réaction d'oxydoréduction exothermique) :



- a) De quel type de réaction s'agit-il ? Calculer l'enthalpie standard de la réaction à 298K.
- b) La transformation est isobare, et la réaction étant de plus totale et rapide, déterminer la température finale atteinte par le système.
- c) Quelle quantité de matière de diazote doit-on introduire pour atteindre une température finale de 330K ? On prendra $n = 1,00 \text{ mol}$.

Données :

	Zn(s)	O ₂ (g)	ZnO(s)	N ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	0	0	-348,1	0
$C^\circ_{p,m}$ en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	25,4	29,4	40,3	29,3

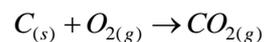
Exercice 1 : Variétés allotropiques du soufre

Le soufre existe à l'état solide sous les variétés α et β : la température de transition est de $95,5^\circ\text{C}$ sous un bar. Dans ces conditions de température et de pression, la différence d'entropie molaire $S(S_\beta) - S(S_\alpha) = 7,87 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et la différence de volume molaire $V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha) = 0,8 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$; ces deux différences seront supposées indépendantes de T.

- Donner, pour un corps pur, l'expression de $d\mu$ en fonction de p et de T.
- Préciser la variété stable à 25°C .
- Calculer l'élévation de la température de transition lorsque la pression s'accroît de 10 bar.

Exercice 2 : Potentiel chimique d'un gaz parfait dans un mélange

- Soit un mélange gazeux assimilé à un mélange idéal de gaz parfaits, sous P et T fixées.
 - Rappeler l'expression du potentiel chimique des constituants A_i dans le mélange.
 - En déduire l'expression de son entropie molaire partielle $S_{m,i}$ en fonction de $S^\circ_{m(T)}$, x_i , P, P° .
- On considère le système constitué par une mole de dioxygène gazeux sous T, $P = P^\circ$ plus x mol de carbone solide. Il se produit la réaction isobare, isotherme (t, $P = P^\circ$) supposée totale (on suppose $x < 1$) :



- Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état initial.
- Exprimer l'enthalpie libre du système à l'état final, puis la variation d'enthalpie libre $\Delta G = G_{E.F.} - G_{E.I.}$ en fonction des $\mu^\circ_{i(T)}$, T et x.
- En déduire la variation d'entropie du système ΔS .

Exercice 3 : Etude d'une solution « diluée idéale »

On considère une solution « diluée idéale » formée d'un unique soluté (noté avec l'indice 2) dans un solvant (noté avec l'indice 1).

En négligeant la dépendance en pression, donner l'expression, à une température donnée :

- du potentiel chimique $\mu_{2,c}$ du soluté en fonction de sa concentration molaire c_2 et du potentiel chimique standard $\mu^\circ_{2,c,\infty}$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.
- du potentiel chimique $\mu_{2,x}$ du soluté en fonction de sa fraction molaire x_2 et du potentiel chimique standard $\mu^\circ_{2,x,\infty}$ défini par référence à l'état du soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des fractions molaires.
- du potentiel chimique μ_1 du solvant en fonction de sa fraction molaire x_1 et du potentiel chimique standard μ°_1 défini par référence au corps pur liquide.

a) Application au diiode

On pose $\mu^\circ(I_{2(s)}) = 0$. Sachant que la solubilité du diiode dans l'eau pure à 25°C est égale à $s = 1,36.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, en déduire la valeur des potentiels chimiques standards $\mu^{\text{oaq}}_{2,c,\infty}$ et $\mu^{\text{oaq}}_{2,x,\infty}$ du diiode dans l'eau à 298 K.

b) Equilibre de partage du diiode entre deux solvants

On réalise, à 25°C , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $C_{\text{org}} = 7,40.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage. On trouve $C_{aq} = 8,49 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

A partir des résultats obtenus, calculer le potentiel chimique standard du diiode dans CCl_4 , noté $\mu_{2,C,\infty}^{\text{org}}$.

Données :

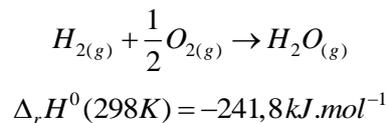
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Masses molaires atomique en g.mol^{-1} : $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$

Masse volumique en g.cm^{-3} à 25°C : eau liq : $1,0$

Exercice 4

On considère la réaction d'équation-bilan :



Déterminer l'enthalpie libre standard de cette réaction :

a) à 298K

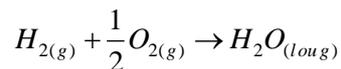
b) à 1000K (en utilisant trois méthodes différentes)

Données : à 25°C (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Entropie molaire standard S_m°	205,0	130,6	188,7
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$	31,2	28,3	33,6

Exercice 5 : Discontinuité de $\Delta_r H^0(T)$ lors d'un changement d'état

On étudie la synthèse de l'eau selon l'équation-bilan :



On donne un extrait des tables à 25°C :

	$O_{2(g)}$	$H_{2(g)}$	$H_2O_{(l)}$
Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$	0	0	-285,2
Capacité thermique molaire standard $C_{p,m}^\circ$	28,8	29,4	75,3

a) Calculer l'enthalpie standard de réaction à 25°C

b) Exprimer l'enthalpie standard de réaction pour toute température inférieure à 100°C .

c) A 100°C , l'eau se vaporise : $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 43,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$

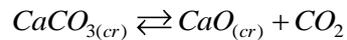
Déterminer l'enthalpie standard de réaction pour une température comprise entre 100°C et 200°C sachant que :

$$C_{p,m}^0(H_2O_{(g)}) = 33,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

d) Tracer le graphe $\Delta_r H^\circ = f(T)$ pour $T \in [25^\circ\text{C}, 200^\circ\text{C}]$

Exercice 6 : Du calcaire à la chaux vive

Le calcaire est principalement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 ; par chauffage, il conduit à l'oxyde de calcium ou chaux vive CaO selon l'équation-bilan :



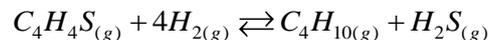
- 1) Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$, l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction à 298 K.
- 2) Donner les expressions de ces mêmes grandeurs en fonction de la température.
- 3) On appelle température d'inversion, la température T_i pour laquelle $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$. Déterminer la température d'inversion de cette réaction.

Données à 298 K :

	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{CaO}_{(cr)}$	$\text{CaCO}_{3(cr)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-394	-634	-1207
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	214	40	90
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	46	48	111

Exercice 7 : Changement d'état du thiophène

- 1) Justifier le fait que, dans le tableau de données, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) = 0$ et $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2) = 0$.
- 2) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de réaction pour la vaporisation d'une mole de thiophène $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ à 298 K.
- 3) Calculer la pression de vapeur saturante au-dessus du thiophène liquide à 298 K en utilisant les expressions des potentiels chimiques du thiophène liquide et gazeux.
- 4) Calculer l'entropie absolue du thiophène gaz à 298 K.
- 5) L'élimination du thiophène dans les pétroles est réalisée par hydrodésulfuration selon la réaction d'équation-bilan :



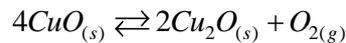
Déterminer, pour cette réaction, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à 298 K.

Données à 298 K :

	Thiophène _(g)	Thiophène _(l)	Butane _(g)	Dihydrogène _(g)	Sulfure d'hydrogène _(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	117	80	-127	0	-21
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	-	180	310	130	-
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	123	120	-14	0	-32

Exercice 8 : Pr evision du sens d'évolution d'un système

Soit l'équilibre hétérogène :



On donne $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ supposées indépendantes de T :

$$\Delta_r H^0 = 248,75 \text{kJ.mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S^0 = 177,9 \text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, maintenu à $T = 1273 \text{ K}$, on place : 0,1 mol de CuO, 0,01 mol de Cu_2O et n mol de O_2 .

a) Calculer numériquement le quotient réactionnel Q et l'affinité chimique \mathcal{A} dans les 2 cas suivants :

- $n = 0,01$

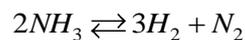
- $n = 0,02$

Prévoir dans chaque cas le sens d'évolution.

b) Déterminer dans les deux cas ξ_e puis les quantités des trois constituants à l'équilibre.

Exercice 9 : Dissociation de l'ammoniac

L'affinité chimique standard de l'équilibre de dissociation de l'ammoniac, selon l'équation-bilan :



dépend de la température (en J.mol^{-1}):

$$\mathcal{A}^0(T) = -87,0.10^3 + 59,4T \log T + 31,6T$$

1) Déterminer les expressions de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$, de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et de l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ pour cette réaction. Justifier le signe de $\Delta_r S^\circ(T)$.

2) Calculer la température d'inversion de cet équilibre.

3) Calculer l'affinité chimique standard du système $\mathcal{A}^0(473 \text{ K})$ et la constante d'équilibre $K^\circ(473 \text{ K})$.

4-a) Déterminer,   473 K, l'affinité chimique des deux systèmes ayant les compositions suivantes sous une pression totale de 10 bar :

- $n(\text{H}_2) = 2,0 \text{ mol}$; $n(\text{N}_2) = 2,0 \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 1,0 \text{ mol}$

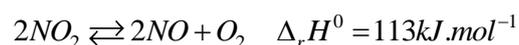
- $n(\text{H}_2) = 0,030 \text{ mol}$; $n(\text{N}_2) = 0,010 \text{ mol}$; $n(\text{NH}_3) = 0,96 \text{ mol}$

4-b) En déduire le sens d'évolution de chaque système.

4-c) Pour le deuxième système, déterminer la composition du système à l'équilibre.

Exercice 10 : Influence de T et P

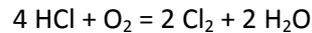
a) Préciser qualitativement l'influence de la température et de la pression sur l'équilibre homogène gazeux :



b) A 97°C , le taux de dissociation α de NO_2 est de 1% sous $P = 1 \text{ bar}$. Calculer K° . Pour quelle pression, à 27°C , a-t-on un taux de dissociation de 99% ? Pour quelle température, sous $P = 1 \text{ bar}$, a-t-on un taux de dissociation de 99% ?

Exercice 11 : Equilibre de Deacon

A 490 °C, on envoie un mélange de chlorure d'hydrogène gazeux et d'oxygène sur du chlorure cuivrique qui catalyse la réaction :



On appelle x la fraction molaire de HCl disparu à l'équilibre, P_{O_2} la pression partielle de O_2 à l'équilibre et K la constante de cet équilibre.

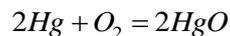
- Donner la relation entre x , P_{O_2} et K dans le cas d'un mélange de départ équimolaire.
- On part d'un mélange de HCl et O_2 équimolaire. La pression, fixée, vaut 1 bar. On mesure $x = 0,75$. Calculer K .
- On porte la pression à 1,025 bar.
 - Prévoir le sens de l'évolution du système.
 - Calculer la nouvelle valeur de x à l'équilibre.

Exercice 12 : Construction du diagramme d'Ellingham

Pour le mercure et son oxyde HgO, on donne à 25°C :

	Hg _(l)	Hg _(g)	HgO	O ₂
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	60,7	-90,8	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	77,4	174,9	72,0	205,0

- Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard de la réaction (selon l'état physique du mercure):



- Tracer le diagramme d'Ellingham et en déduire la température d'ébullition normale du mercure.
- Rechercher la température à laquelle l'oxyde mercurique est en équilibre avec le mercure en présence d'air sous 1 bar.

Exercice 13 : Diagramme de stabilité du plomb et de ses oxydes

On donne, pour le plomb et ses oxydes :

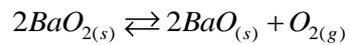
	Pb _(s)	PbO _(s)	Pb ₃ O _{4(s)}	PbO _{2(s)}	O ₂
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	0	-219,1	-718,7	-277,5	0
S° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	34,8	66,5	211,4	68,6	205,0

Par ailleurs, le plomb fond à 600 K, l'enthalpie de fusion étant de 5,1 kJ.mol⁻¹.

- Construire le diagramme d'Ellingham du plomb et de ses trois oxydes. Observe-t-on une réaction de dismutation ?
- On traite à 700K du plomb par de l'air sous 1 bar. Quel oxyde obtient-on ?
- Dans un récipient initialement vide, de volume $V = 10$ L et maintenu à 700 K, on introduit 1 mol de Pb et 1 mol de O_2 . Calculer l'état final.

Exercice C : Étude d'un équilibre hétérogène (Centrale 2011)

Soit l'équilibre entre deux oxydes de baryum



On mesure la pression à l'équilibre pour différentes températures

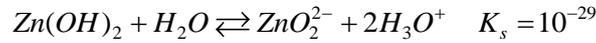
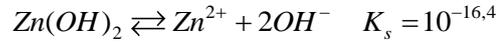
T (K)	1000	1067	1108	1160
P (bar)	0,186	0,497	0,945	1,845

- Exprimer la constante K° .
- Dans un récipient vide de 2,4 L, on introduit 8,45 g de $\text{BaO}_{2(s)}$ à 1000 K. Calculer la composition du système à l'équilibre et la pression en dioxygène.
- Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il si on augmente la température ? Déterminer la température pour laquelle un des solides disparaît lors du chauffage du récipient.

Diagramme E-pH

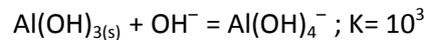
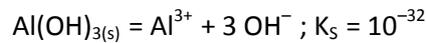
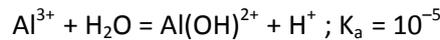
Exercice 14 : Influence du pH : hydroxyde amphotère

L'hydroxyde de zinc participe aux deux équilibres :

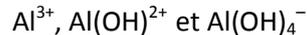


- a) Exprimer la solubilité s de l'hydroxyde en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Quel pH conduit à s minimale ?
 b) On part d'une solution $[\text{Zn}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 0$, et on ajoute progressivement NaOH concentrée. Tracer la courbe $ps = f(\text{pH})$.

Exercice 15



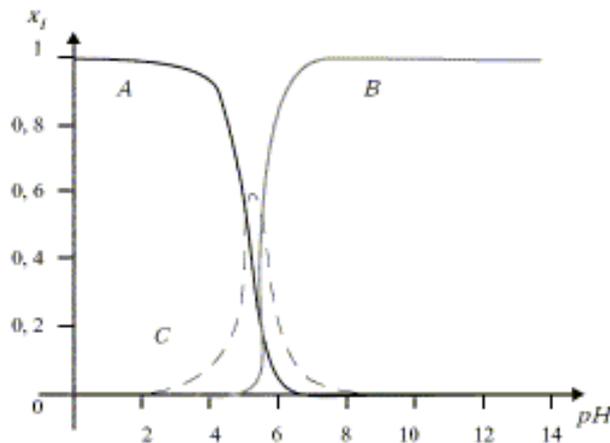
On considère que l'aluminium en solution aqueuse se trouve sous l'une des formes suivantes :



On désigne par s la concentration totale de l'aluminium en solution aqueuse en présence du précipité d'hydroxyde d'aluminium et on pose :

$$x_1 = [\text{Al}^{3+}]/s ; x_2 = [\text{Al(OH)}^{2+}]/s ; x_3 = [\text{Al(OH)}_4^-]/s$$

- a) Exprimer x_1, x_2 et x_3 en fonction de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$, K_a , K_s , K et K_e .
 b) Le graphe ci-dessous représente les variations des x_i en fonction du pH. Identifier les différentes courbes. Justifier.



- c) On ajoute progressivement de la soude concentrée à une solution de chlorure d'aluminium de concentration $c_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (le volume de la solution peut être considéré comme constant)
- Un précipité apparaît pour pH_1 et disparaît pour pH_2 . Interpréter et calculer pH_1 et pH_2 .
 - Déterminer la valeur pH_3 pour laquelle la quantité de précipité est maximale.
 - Montrer que si c_0 est inférieure à une limite s_m que l'on calculera, il est impossible de former le précipité.

Exercice 16 : ENSI

On considère la pile :

(1) $\text{Ag}_{(s)} / \text{AgNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} // \text{AgCl}_{(s)} \text{ saturé dans NaCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1} / \text{Ag}_{(s)} \text{ (2)}$

a) Faire le schéma de la pile en précisant la polarité (signe des électrodes (1) et (2)).

b) Calculer la f.é.m. de la pile.

c) On rajoute une mole par litre d'acide acétique dans la demi-pile (1). Calculer la nouvelle f.é.m.

Données : $\text{AgCl}_{(s)}$ pKs = 9,8 ; AgCH_3COO pK's = 2,8 ; $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ pKa = 4,8

Exercice 17 : Pile alcaline - $\text{Zn}_{(s)} | \text{ZnO}_{(s)} | \text{KOH}_{(aq)} | \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} | \text{Ag}_{(s)}$

a) Faire un schéma de cette pile. Indiquer le sens du courant, des électrons, des ions et donner les équations aux électrodes.

b) Montrer que la mesure de e se ramène à e° .

c) A l'aide des tables de thermodynamique, calculer les grandeurs standard de l'équation-bilan de cette pile $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ et $\Delta_r G^\circ$ à 298 K, puis $\Delta_r G^\circ$ dans le modèle d'Ellingham.

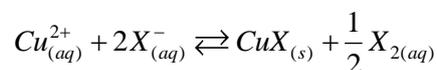
d) En déduire e° et le coefficient de température de la pile $k = de^\circ/dT$ dans le modèle précédent. On prendra $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Données : à 25°C

	$\text{Ag}_{(s)}$	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$	$\text{Zn}_{(s)}$	$\text{ZnO}_{(s)}$
$\Delta_r H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	0	-30,6	0	-348,1
$S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	42,7	121,7	41,6	43,9

Exercice 18 : Précipitation des ions cuivreux - pile générateur

On considère les réactions éventuelles entre les ions Cu^{2+} et les ions halogénures X^- :



Les tables donnent, à 25°C, les enthalpies libres standard de formation $\Delta_r G^\circ$ (kJ.mol⁻¹) :

$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuCl}_{(s)}$	$\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{Cl}_{(aq)}^-$	$\text{I}_{2(s)}$	$\text{I}_{2(aq)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{Cl}_{2(aq)}$
-69,6	-119,8	-51,7	-131,1	0	16,4	0	7,2

a) Calculer les enthalpies libres standard de la réaction ci-dessus avec $\text{X} = \text{I}$, puis $\text{X} = \text{Cl}$. Que peut-on dire au sujet de l'existence des solutions standard de CuI_2 , de CuCl_2 ?

b) On constitue la cellule galvanique suivante :

$-\text{Pt} | \text{H}_{2(g, 10^{-5} \text{ Pa})} | \text{H}^+_{(aq, 1 \text{ mol.L}^{-1})} || \text{I}^-_{(aq, 1 \text{ mol.L}^{-1})} | \text{CuI}_{(s)} | \text{Cu}^+$ dont la force électromotrice est -189 mV.

- Ecrire les réactions spontanées aux électrodes et la réaction globale (réaction de cellule).

Vérifier la valeur de la fem. En déduire le potentiel standard du couple CuI/Cu .

- En admettant que l'entropie standard de la réaction globale soit constante entre 25 et 35°C, calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C ainsi que le coefficient de température de la cellule, de°/dT , valable entre 25 et 35°C. Les entropies standard absolues à 25°C (kJ.K⁻¹.mol⁻¹) sont :

$\text{Cu}_{(s)}$	$\text{CuI}_{(s)}$	$\text{I}_{(aq)}^-$	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{H}^+_{(aq)}$
33,2	96,4	111,3	130,7	0

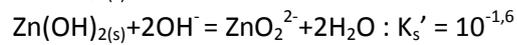
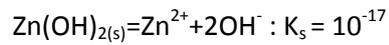
- Pour quelle concentration de $\text{I}^-_{(aq)}$ la force électromotrice de la cellule s'annule-t-elle ? La concentration des ions $\text{H}^+_{(aq)}$ reste égale à 1 mol.L⁻¹.

- Calculer le produit de solubilité de $\text{CuI}_{(s)}$.

Exercice 19 : ENSI

a) Tracer le diagramme E-pH des systèmes du zinc pour $[Zn]_{\text{dissous}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

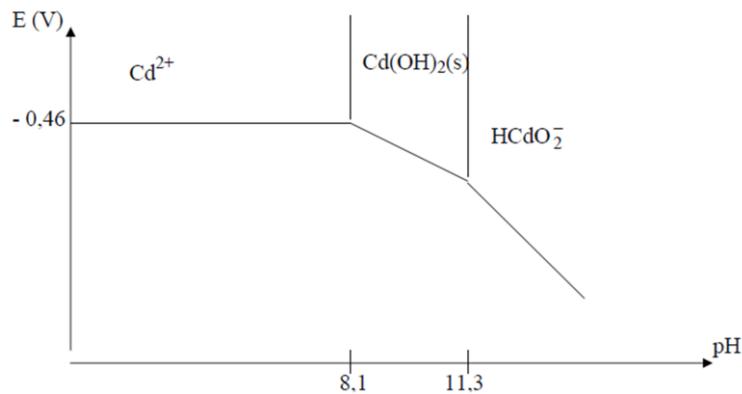
On donne : $Zn/Zn^{2+} : E^\circ = -0,76 \text{ V}$



b) Interpréter et commenter (stabilité dans l'eau pure, dans l'eau aérée, en milieu acide, en milieu basique ?).

Exercice 20 : X

On donne le diagramme potentiel pH suivant, tracé pour une concentration de cadmium dissous égale à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



a) Donner $E^\circ(Cd^{2+}/Cd_{(s)})$.

b) Calculer les produits de solubilité relatifs à $Cd(OH)_{2(s)}$.

c) Donner les équations des droites du diagramme.

d) Que se passe-t-il, en principe, si on met du cadmium dans l'eau ?

Exercice 21 : Centrale

On donne $E^\circ(Hg_2^{2+}/Hg) = 0,76 \text{ V}$ et $E^\circ(Hg^{2+}/Hg_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ ainsi que $pK_s(Hg(OH)_{2(s)}) = 25,3$.

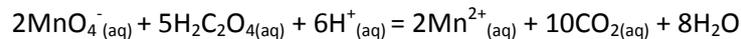
Tracer le diagramme potentiel-pH des systèmes du mercure pour des concentrations en espèces dissoutes égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Chimie des solutions

Exercice 22 : Mélange stœchiométrique

- a) Une solution S_0 incolore d'acide oxalique $H_2C_2O_4$ de volume $V_0 = 200,0\text{mL}$ est obtenue en dissolvant dans la quantité suffisante d'eau une masse $m_0 = 1,50\text{g}$ de cristaux de formule $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Calculer la concentration molaire C_0 de la solution S_0 .
- b) On dilue 10 fois la solution S_0 pour obtenir une solution S_1 . Quelle est la concentration molaire C_1 de la solution S_1 ?

On prélève un volume $V_1 = 10,0\text{mL}$ de solution S_1 . On y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis à l'aide d'une burette, un volume V_2 d'une solution violette de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), de concentration $C_2 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. L'ion permanganate réagit avec l'acide oxalique selon l'équation :



- c) Déterminer le volume V_2 à ajouter pour que le mélange initial soit stœchiométrique. On suppose que les ions H^+ ont été introduits en excès.
- d) La transformation étant totale, décrire l'état du système final correspondant. Sachant que les ions Mn^{2+} sont incolores, quelle est la couleur du mélange dans l'EF ?

Exercice 23 : Influence de la dilution sur un équilibre

On étudie la dissociation de deux acides faibles dans l'eau : l'acide acétique CH_3COOH , et l'acide chloroacétique $ClCH_2COOH$, de constante d'équilibre respectives $K_{A1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ et $K_{A2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$. On souhaite comparer le coefficient de dissociation α de ces deux acides faibles. On rappelle que le coefficient de dissociation est égal au rapport de la quantité de matière d'acide dissocié sur la quantité de matière d'acide initial.

- a) Ecrire les réactions de dissociation de ces deux acides faibles dans l'eau.
- b) Calculer le coefficient de dissociation α des deux acides pris à une concentration initiale égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- c) Calculer α pour l'acide acétique pour $C_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.
- d) Quelle précaution faut-il prendre lorsqu'on souhaite comparer la dissociation de 2 acides dans l'eau en tenant compte uniquement de la valeur de la constante pK_A ?
- e) Quelle est l'influence de la dilution sur la dissociation d'un acide faible dans l'eau ?

Exercice 24 : Couples du Soufre

En solution aqueuse, les couples H_2SO_3/HSO_3^- et HSO_3^-/SO_3^{2-} ont respectivement pour constante d'acidité $K_1 = 10^{-1,9}$ et $K_2 = 10^{-7}$. Calculer le pH d'une solution à $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ de dioxyde de Soufre dissous dans l'eau.

Exercice 25 : Etude du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

1. Etude conductimétrique

Données : - produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$
- conductivités molaires limites λ° en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$:

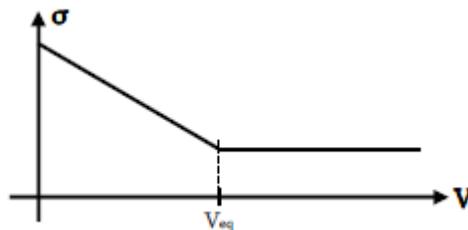
H_3O^+	HO^-	NH_4^+
350.10^{-4}	198.10^{-4}	74.10^{-4}

a) Calculer la conductivité de l'eau pure.

b) On étudie une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, sa conductivité vaut $2,87.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. En déduire le coefficient d'ionisation α de NH_3 dans cette solution, le pH de cette solution et le pK_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

2. Titrage

On titre une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A par une solution d'ammoniac de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On néglige les effets de la dilution dans les calculs (volume ajouté négligeable devant le volume dose). On verse 50mL de solution d'acide dans un bécher puis on ajoute 250mL d'eau distillée. On verse progressivement la solution d'ammoniac dans celle d'acide et on suit l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du volume versé. La courbe obtenue a l'allure suivante :



a) Commenter l'allure de la courbe sans faire de calculs.

b) Le volume équivalent étant de 21,5mL, en déduire C_A et la valeur du pH de la solution à l'équivalence.

Exercice 26 : Pile Fer-Nickel

On construit la pile suivante (en milieu acide) :

- Demi-pile 1 : couple Fe^{2+}/Fe avec $[\text{Fe}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

- Demi-pile 2 : couple Ni^{2+}/Ni avec $[\text{Ni}^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure la fem : $e = 0,21\text{V}$ et on constate que l'électrode de Nickel est le pôle +. On donne $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{(s)}) = -0,44 \text{ V}$.

a) Représenter la pile, et préciser le sens du courant, des e^- , des ions.

b) Donner les équations aux électrodes puis l'équation bilan.

c) Déterminer le potentiel standard $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}_{(s)})$.

d) Calculer les concentrations à l'état final lorsque la pile ne débite plus.

e) Quelle quantité d'électricité totale a été débitée ? Pendant combien de temps si $I = 1\text{A}$?

Exercice 27 : Capacité d'une pile

On associe par un pont salin une demi-pile obtenue en introduisant une plaque de zinc fraîchement décapée dans $V = 100\text{ mL}$ d'une solution de sulfate de zinc (II), $\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; et une demi-pile obtenue en introduisant une tige d'argent dans $V' = 100 \text{ mL}$ d'une solution de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, de concentration $C' = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Lors du fonctionnement de cette pile, la masse de l'électrode d'argent augmente alors que celle de l'électrode de zinc diminue. Cette pile fonctionne pendant 5,0 heures en débitant un courant d'intensité considérée comme constante $I = 15\text{ mA}$.

- Ecrire l'équation de fonctionnement de cette pile en précisant le sens d'évolution de ce système ?
- Quelle est la quantité d'électricité alors mise en jeu ?
- Quelle est la variation de la masse de l'électrode d'argent pendant cette expérience ?
- Quelle est la variation correspondante de la concentration des ions zinc (II) dans l'autre demi-pile ? Déterminer la concentration finale en ions zinc (II).
- Déterminer la capacité de cette pile.

Données : Faraday $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$; $M(\text{Ag}) = 107,9 \text{ g.mol}^{-1}$

Architecture de la matière

Exercice 28 : L'élément oxygène

L'oxygène est le huitième élément du tableau périodique. Il représente près de la moitié de la masse des éléments sur Terre. Son nombre de masse le plus courant est $A = 16$.

- Quel est le numéro atomique de l'oxygène ?
- Donner la composition du noyau d'un atome d'hydrogène.
- Donner la structure électronique de l'oxygène.
- Combien d'électrons l'oxygène doit-il gagner pour vérifier la règle de l'octet ?
- Les deux molécules les plus courantes contenant de l'oxygène sont le dioxygène O_2 et l'eau H_2O . Représenter une formule de Lewis de chacune de ces molécules et vérifier dans chaque cas que l'oxygène est stable.

Exercice 29 : Evolution de l'énergie d'ionisation

Lorsque l'on passe de Be ($Z=4$) à B ($Z=5$), ou de N ($Z=7$) à O ($Z=8$), l'énergie d'ionisation diminue légèrement.

- Donner la définition de l'énergie de première ionisation et l'équation de la réaction associée.
- Comment évolue-t-elle de façon générale de gauche à droite sur une même période. Interpréter qualitativement cette évolution générale.
- Essayer d'expliquer ce qui se passe lors des passages de Be à B et de N à O.

Exercice 30 : Spectre d'émission de l'Hélium

L'ion Hélium He^+ présente un spectre d'émission discontinu constitué de raies fines correspondant à la transition entre deux différents niveaux d'énergie $E_{(n=j)}$ et $E_{(n=i)}$ avec $j > i$. Pour les ions de ce type, l'énergie d'un électron de nombre quantique principal n est donné par la relation :

$$E_n = \frac{-E}{n^2}$$

- Combien d'électrons l'ion He^+ possède-t-il ? On appelle ces ions des ions hydrogénoïdes. Justifier pourquoi.
- Sachant que la désexcitation du niveau E_2 au niveau E_1 s'accompagne pour l'ion He^+ de l'émission d'une radiation de longueur d'onde $\lambda = 30,378 \text{ nm}$, donner la valeur de E , en J, en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, et en eV.
- Comparer cette valeur à celle correspondant à l'atome d'hydrogène : 13,6 eV.

Données : Constante de Planck $h = 6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; célérité de la lumière dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, nombre d'Avogadro $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 31 : Eau de Javel

L'eau de Javel est une solution basique contenant l'ion hypochlorite ClO^- , base conjuguée de l'acide hypochloreux HClO .

- Donner le nombre de doublets liants et non liants pour la molécule HClO et pour l'ion ClO^- . En déduire la formule de Lewis de ces deux composés et indiquer les charges formelles portées par les atomes de ces composés.
- Quelle est la géométrie de la molécule HClO ? Donner le nom d'une autre molécule ayant cette géométrie.
- L'eau de Javel ne doit pas être associée à d'autres produits d'entretien (détartrants par exemple) sous peine de produire un gaz toxique, le dichlore. Donner la structure de Lewis de ce gaz.

Exercice 32 : Cristal ionique – NaCl

La maille de Chlorure de Sodium NaCl est constituée de deux mailles CFC (une pour le Na, l'autre de Cl) imbriquées. La densité est de 2,16. Que vaut l'arête du cube ?

On donne $M(\text{Na})=23\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{Cl})=35,5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.