

Section: MP1

Date: 11 Mai 2017

Durée: 2H

On donne : $R = 2 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

EXERCICE 1

On se propose d'étudier la cinétique de dimérisation du butadiène C_4H_6 en phase gazeuse et à volume constant. La réaction s'écrit :



A 500°K , on mesure, à des temps t différents, la concentration C du butadiène.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

$t \text{ (min)}$	0	2,70	10	20,8	36,3
$C \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,68.10^{-2}$	$1,62.10^{-2}$	$1,47.10^{-2}$	$1,29.10^{-2}$	$1,1.10^{-2}$

1. Vérifier que cette réaction de dimérisation suit une cinétique d'ordre 2.
2. Déduire la valeur de la constante de vitesse k_{500} . Préciser son unité.
3. Calculer le temps de demi- réaction $t_{1/2}$.
4. Quelle sera la valeur de $t_{1/2}$ si on prend une concentration initiale double du butadiène.
5. A 600°K , la constante de vitesse k_{600} est égale à $76 \text{ L.mol}^{-1}.\text{mn}^{-1}$.

Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

EXERCICE 2

1. A 100°C , la concentration des ions Pb^{2+} dans une solution aqueuse saturée de chlorure de plomb est égale à $3,19.10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$.

Calculer le produit de solubilité de PbCl_2 à 100°C .

2. A 25°C le produit de solubilité de PbCl_2 est de $1,58.10^{-5}$. Calculer l'enthalpie standard de dissolution $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$ de PbCl_2 en supposant qu'elle reste constante dans l'intervalle de température $[25 - 100^\circ\text{C}]$.

3. On dissout 55,6 mg de PbCl_2 dans 200 ml d'eau distillée à 25°C

a- Vérifier que la solution obtenue est insaturée.

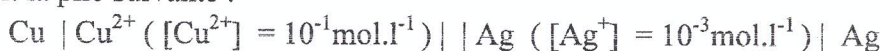
b- Que se passe-t-il lorsqu'on ajoute au mélange précédent, sans variation de volume, $4 \cdot 10^{-2}$ moles de KCl (sel totalement soluble).

c- Calculer éventuellement la masse de PbCl_2 solide déposé.

On donne : Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Pb : 207,2 Cl : 35,5

EXERCICE 3

A- On construit la pile suivante :



Chaque compartiment contient un litre de solution.

1. Faire un schéma de la pile en fonctionnement en précisant :

a- la polarité de chaque électrode

b- le sens de circulation des électrons

2. Ecrire :

a- la réaction se produisant à chaque électrode

b- la réaction globale qui se produit spontanément. Calculer sa constante d'équilibre

$K_{(298)}^\circ$.

3. Calculer la f.e.m de la pile, ainsi que la variation d'enthalpie libre ($\Delta_r G$) de la réaction.

B- On dissout dans le compartiment de gauche, sans variation de volume 0,5 moles d'ammoniac NH_3 . Il se forme un complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($K_f = 4 \cdot 10^{12}$).

1. Etudier qualitativement l'effet de cet ajout sur l'évolution de la force électromotrice de la pile.

2. Calculer le nouveau potentiel pris par l'électrode de cuivre et déduire la nouvelle force électromotrice de la pile.

3. Ecrire la réaction qui se produit dans la pile.

4. Exprimer le potentiel standard du couple $E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu})$ en fonction $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ et K_f puis calculer sa valeur.

On donne à 25°C :

$$\text{Ag}^+ / \text{Ag} : E_1^\circ = 0,80 \text{ V} ; \quad \text{Cu}^{2+} / \text{Cu} : E_2^\circ = 0,34 \text{ V}$$

$$F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$$