

Section: MP1

Epreuve: Chimie générale

Date: 15 Mai 2024

Durée: 1h 30mn

Exercice 1

On considère la réaction d'équation suivante à 1000 K.



$$\Delta_r H^\circ = -17,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

1/ a- Calculer à l'équilibre, la variance du système et interpréter.

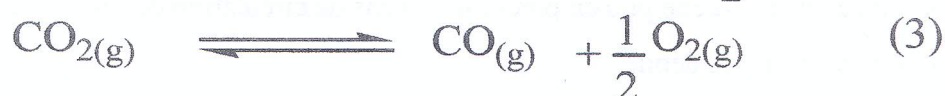
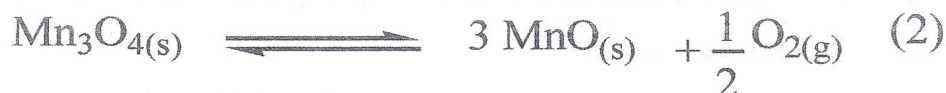
b- Peut-on choisir arbitrairement

- i- Les fractions molaires de $\text{CO}_{2(g)}$ et de $\text{CO}_{(g)}$. Justifier.
- ii- La fraction molaire de $\text{MnO}_{(s)}$ et la pression partielle de $\text{CO}_{(g)}$. Justifier.
- iii- La pression totale, la concentration de $\text{CO}_{2(g)}$ et le volume total. Justifier.

2/ Etudier l'influence sur cet équilibre :

- a- D'une élévation de température
- b- De l'ajout de $\text{MnO}_{(s)}$ à température constante.
- c- De l'ajout d'un gaz inerte à température et volume constants.

3/ a- Exprimer les constantes d'équilibre K°_1 , K°_2 et K°_3 des réactions d'équations (1), (2) et (3).



b- Connaissant K°_2 et K°_3 , calculer K°_1 à 1000 K et à 1500 K et interpréter les valeurs trouvées.

- à 1000 K : $K^\circ_2 = 1,9.10^{-6}$ et $K^\circ_3 = 0,63.10^{-10}$
- à 1500 K : $K^\circ_2 = 1,28.10^{-2}$ et $K^\circ_3 = 0,5.10^{-5}$

4/ On se propose d'étudier l'équilibre (1) à volume constant et à 1000 K.

Pour cela, on introduit dans un récipient de volume V une mole de chaque réactif, on porte l'ensemble à 1000 K et on attend que l'équilibre soit réalisé :

- a- Calculer la composition du mélange ainsi obtenu. Commenter.
- b- Que devient la composition du système si on fixe le volume à 2V toujours à 1000 K ?
- c- Quelle est l'influence sur la composition du système à l'équilibre à température et volume constants de l'introduction :
 - i- D'une mole de $\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{s})$. Justifier.
 - ii- D'une mole de $\text{CO}(\text{g})$. Justifier.

Exercice 2

On considère la pile symbolisée par :



Le premier compartiment (de gauche) contient un volume $V_1 = 250 \text{ ml}$ d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$).

L'autre compartiment (de droite) contient un volume $V_2 = 100 \text{ ml}$ d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3).

1/ Ecrire les équations des demi-réactions se produisant à chaque électrode.

2/ Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ et $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$. Calculer leurs valeurs.

3/ Quelle est l'anode ? La cathode ? Justifier votre réponse.

4/ Déterminer la force électromotrice de cette pile ($f.e.m = \Delta E$) et déduire la valeur de l'enthalpie libre de cette réaction.

5/ Faire un schéma de cette pile en précisant le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite.

6/ Expliquer le rôle du pont salin.

7/ Lorsque la pile débite, écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction globale de fonctionnement.

8/ Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de fonctionnement de la pile en fonction des potentiels standard des couples puis calculer sa valeur. Commenter.

9/ On ajoute 0.1 mole de KI , sans modification du volume, dans la cellule de droite.

- a- Expliquer qualitativement ce qui se passe au sein de cette demi-pile.
- b- Calculer le nouveau potentiel pris par l'électrode d'Argent et déduire la nouvelle force électromotrice de la pile.
- c- Calculer par deux méthodes le potentiel standard du couple $E^0_{\text{AgI/Ag}}$

On donne à 25 °C:

$$\text{pKs}_{(\text{AgI})} = 16.08$$

$$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = - 0.76 \text{ V}$$

$$\text{Ag}^+/\text{Ag} : E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = + 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Constante de Faraday : } F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0.059 \log_{10}(x)$$

F

Bonne Chance