

NOM :

PRENOM :

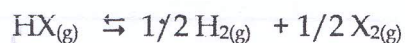
EXAMEN DE CHIMIE GENERALE
2^{EME} SEMESTRE

20 MAI 2023

DUREE : 1H 30 MIN

EXERCICE

On étudie la dissociation des hydracides HX à la pression atmosphérique et à haute température selon la réaction :



1. On trouve expérimentalement que le coefficient de dissociation α de HCl est de $4,1 \cdot 10^{-3}$ à 2000 K. Exprimer la constante d'équilibre K°_T en fonction de α . En déduire sa valeur.

2. A la même température 2000 K, la valeur de K°_T dans le cas de HI est $2 \cdot 10^4$ fois plus grande que celle de HCl. En déduire le coefficient de dissociation de HI à cette température.

3. On prépare, à 2000 K et sous la pression atmosphérique, les systèmes suivants :

Système S_1 : 10^{-2} mol de H_2 ; 10^{-2} mol de I_2 et 1 mol de HI.

Système S_2 : 10^{-2} mol de H_2 ; 10^{-2} mol de Cl_2 et 1 mol de HCl.

Trouver le sens d'évolution spontané de chacune des deux réactions de dissociation de HCl et de HI à 2000 K.

Soit un système en équilibre constitué de HCl, H_2 et Cl_2 à 2000 K. Indiquer, en justifiant, dans quel sens se déplace l'équilibre quand on agit à température constante :

a) En diminuant le volume du système (fermé).

b) En ajoutant, à volume constant, du dihydrogène gazeux.

4. Soit la réaction d'équation-bilan :



Calculer la constante d'équilibre relative à cette réaction à 2000 K.

PROBLEME

On donne à 25 °C :

* Potentiels normaux (standard) redox : $E_2^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V/ESH}$; $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V/ESH}$.

* Constantes d'équilibre de formation des complexes : $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$: $K_{f1} = 10^{31}$; $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{4-}$: $K_{f2} = 10^{24}$

* Produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(sd)}$: $K_s = 2.10^{-9}$

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

I. Trempons un peu de limaille de fer (Fe) dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl), nous observons un dégagement de dihydrogène (H₂). Prélevons un peu de la solution obtenue et ajoutons-y quelques gouttes de soude. Un précipité vert apparaît mettant en évidence la présence d'ions fer (II).

1. Etablir la réaction spontanée qui aura lieu.

2. L'énergie chimique, libérée par cette réaction, permettrait nous d'obtenir de l'énergie électrique ? Si non, que se passe-t-il et comment procéder pour produire de l'énergie électrique ?

Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé par son potentiel redox ou potentiel standard, E° .

3. Expliquer à l'aide d'un schéma annoté comment peut-on trouver, expérimentalement, le potentiel standard du couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$.

4. Généralement les conditions sont différentes des états standards. Comment peut-on trouver, dans ce cas, le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$?

II. Une pile est une association de deux électrodes :

La première électrode ① comporte un fil de platine plongeant dans une solution de sulfate ferreux FeSO_4 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et de chlorure ferrique FeCl_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

La deuxième électrode ② comporte une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

1. Calculer le potentiel de chaque électrode à 25°C .

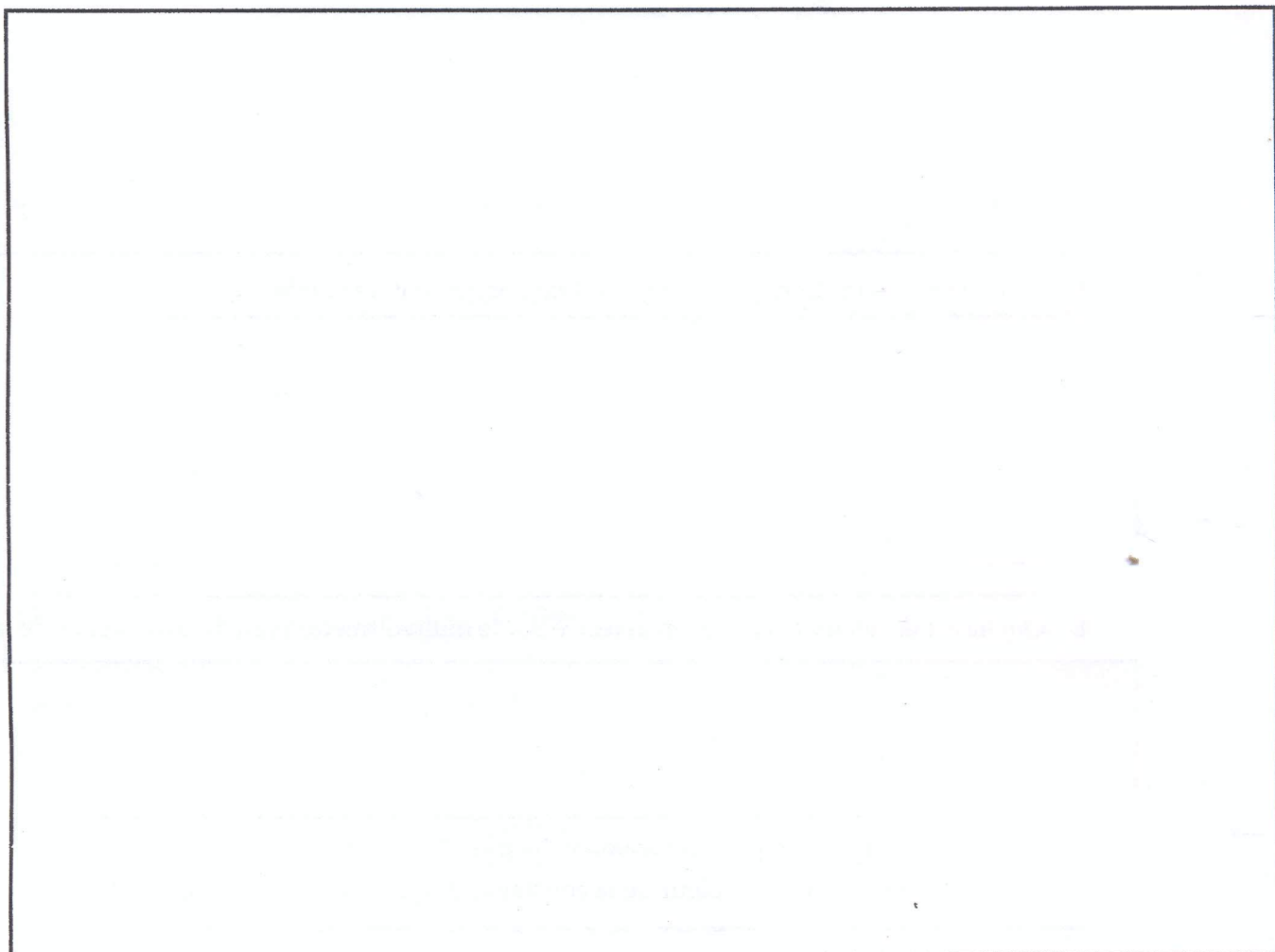
2. Donner, en justifiant, le symbole de la pile.

3. Ecrire la réaction chimique globale de fonctionnement de la pile.

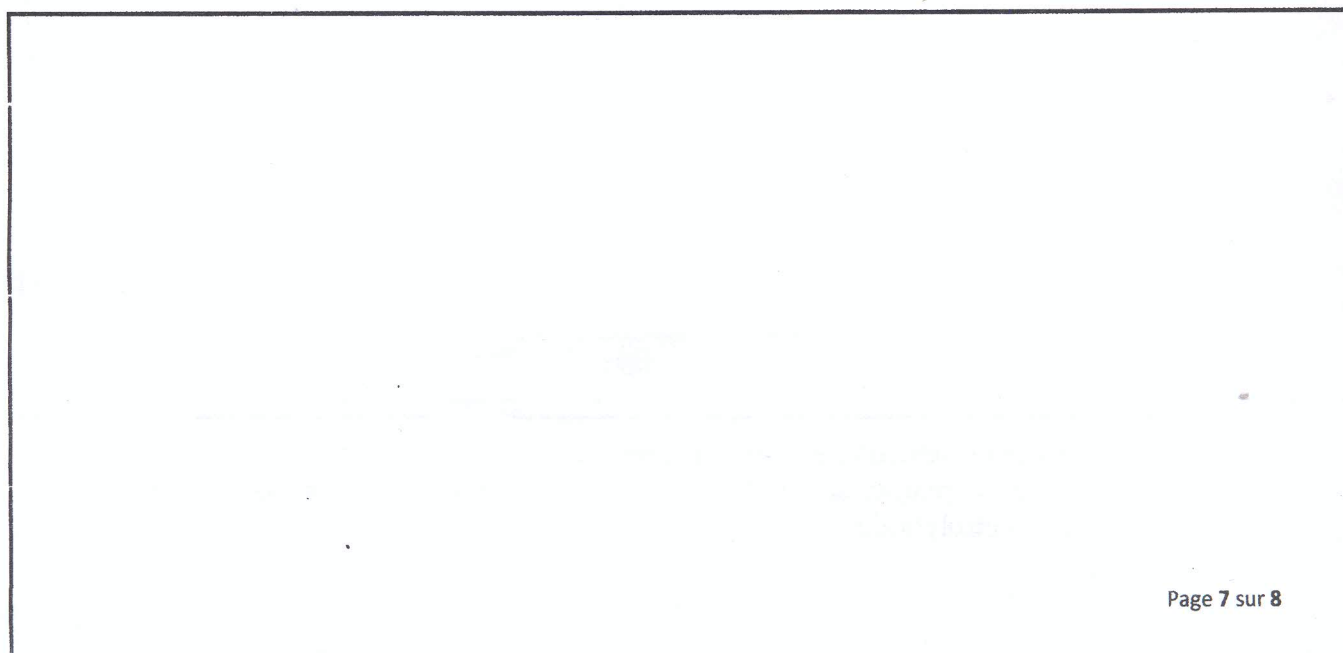
4. Quelle est la valeur de la tension détectée par le millivoltmètre branché aux bornes de la pile.

5. Cette valeur diminue progressivement lorsque la pile fonctionne. Expliquer brièvement pourquoi ? En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K_{25^\circ\text{C}}^\circ$ quand la pile est usée.

6. Donner un schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons et le sens du courant. Expliquer soigneusement le mécanisme de migration des ions (K^+ ; NO_3^-) dans le pont électrolytique.



7. Sans modifier l'électrolyte de la deuxième électrode, on ajoute, sans variation de volume, dans la première du cyanure de potassium KCN solide de façon à ce que les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} soient quasi-totalement complexés.
- a) Calculer la nouvelle valeur de la f.e.m de la pile.



- ~~_____~~
- b) Que peut-on conclure. En déduire la réaction qui se produit spontanément dans la pile quand elle fonctionne.

8. En conservant la première électrode modifiée (question 7), on ajoute, sans variation de volume, dans le compartiment de la deuxième électrode du chlorure de potassium KCl solide de façon à avoir une concentration en Cl^- égale à 1 mol.L^{-1} . Que se passe-t-il ?