

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE
2^{ème} SEMESTRE

Exercice N°1

On considère la réaction suivante :



1. Donner le signe de $\Delta_r S^\circ$ de cette réaction.
2. La variation de la constante d'équilibre thermodynamique K°_T de cette réaction en fonction de la température T est donnée par la relation :

$$\ln K^\circ_T = -\frac{3249,9}{T} + 4,5$$

- a. Calculer les constantes d'équilibre K°_{855} et K°_{955} .
 - b. Dédurre le caractère thermique de cette réaction ainsi que le signe de $\Delta_r H^\circ_T$.
 - c. Calculer la valeur de $\Delta_r H^\circ_{855}$.
3. a. Calculer la variance de ce système. Donner la signification de la valeur trouvée.
b. Peut-on choisir arbitrairement sans détruire l'équilibre :
 - i-la pression totale, la température?
 - ii-la température, la quantité de $\text{Cl}_2(g)$, et le volume de la phase gazeuse?
 - iii-la pression totale, la quantité de $\text{MgCl}_2(s)$ et le volume du système ?
 4. En justifiant votre réponse, donner le sens de déplacement de l'équilibre si à une température constante :
 - i- On comprime le système ?
 - ii- On ajoute un gaz inerte à volume constant?
 - iii- On ajoute à volume constant quelques grammes de $\text{MgO}(s)$? en tenant compte de la variation de volume de la phase gazeuse qui en résulte.
 5. Sous une pression $P = 1$ bar, on mélange initialement deux moles de $\text{MgCl}_2(s)$ et une mole de $\text{O}_2(g)$. Pour quelle température d'équilibre le système aurait la composition en proportions stœchiométriques ?

On donne

$$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, K^{-1} = 2 \text{ Cal .mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L atm. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Exercice N°2

On réalise une pile constituée d'une électrode A en platine plongeant dans une solution contenant des ions Sn^{4+} et Sn^{2+} chacun à la concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, reliée à une autre électrode B de nickel immergée dans une solution $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Ni^{2+} .

1. Donner l'expression du potentiel d'électrode de chacun des deux couples rédox ($\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$) et (Ni^{2+}/Ni).
2. Quelle est la polarité prise par l'électrode A ?
3. Ecrire les équations des deux demi-réactions des deux couples rédox qui se sont produites aux électrodes.
4. Schématiser avec toutes les indications utiles cette pile.
5. Donner l'équation globale de la réaction qui se produit spontanément.
6. Calculer la f.e.m de la pile ainsi que la variation d'enthalpie libre correspondante.
7.
 - a. Dans quelle condition la pile ne débite plus de courant électrique ?
 - b. Dédire ainsi l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la variation du potentiel standard ΔE° et calculer sa valeur relative à la réaction se produisant dans la pile.
8. Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces dissoutes en solution.

On donne à 25°C

$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$; $E_1^\circ = 0,15 \text{ V}$

Ni^{2+}/Ni ; $E_2^\circ = -0,25 \text{ V}$

F : la constante de Faraday = 96500 coulombs

Bonne chance