

Section: PC1  
Epreuve: Chimie Générale  
Date: 13 Mai 2017

Durée: 1H 30min

EXERCICE N°1

Dans un compartiment A, on place une électrode inerte de platine dans une solution aqueuse 0,01 M en  $\text{Fe}^{2+}$  et 0,1 M en  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans un compartiment B, une électrode d'argent plongée dans une solution 0,1 M en  $\text{Ag}^+$ .

1°) Quel sera le potentiel mesuré dans chaque compartiment pris séparément, par rapport à une électrode à hydrogène.

2°) On réunit les deux compartiments précédents en utilisant un pont électrolytique pour fermer le circuit. Ecrire les demi-réactions qui se produisent à chaque électrode. En déduire la réaction bilan correspondante, le sens du courant ainsi que la f.e.m de la pile.

3°) Déterminer la constante d'équilibre K de la réaction précédente.

Quelles seraient les concentrations des espèces à l'équilibre.

4°) Au compartiment B, on ajoute du chlorure de sodium de façon à ce que la concentration en chlorure dissous dans la solution soit de  $2 \cdot 10^{-5}$ . Sachant que  $\text{AgCl}$  a un produit de solubilité  $K_s$  de  $10^{-10}$ , quel sera le potentiel mesuré dans ce compartiment par rapport à une électrode à hydrogène.

5°) Qu'est-ce qu'on peut faire pour inversé la polarité.

6°) Une pile « Cadmium-fer », dans les conditions standard, est le siège de la réaction:



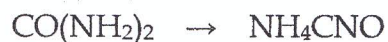
Si la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  est 1mol/l, à quelle condition la concentration des ions  $\text{Cd}^{2+}$  devrait-elle satisfaire pour que la pile fonctionne «en sens inverse», c-a-d le couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  devant le couple oxydant.

Données:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,8\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$  .

$E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40\text{V}$  .

## EXERCICE N°2

L'urée se transforme en solution aqueuse de façon irréversible en isocyanate d'ammonium selon la réaction suivante:



En mesurant la concentration de l'urée en fonction du temps  $t$  à une température

$T_1 = 334 \text{ K}$ , on obtient les résultats suivants,  $C$  désignant la concentration de l'urée:

$t(\text{min})$	0	9600	18220	28600
$C(\text{mol.L}^{-1})$	0,1	0,0854	0,0742	0,0625

On effectue les mêmes mesures à une température  $T_2 = 344 \text{ K}$ :

$t(\text{min})$	0	2818	4800	9096
$C(\text{mol.L}^{-1})$	0,1	0,0836	0,0736	0,056

1°) Etablir la relation entre la concentration initiale  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_0$  de l'urée et  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_t$  sa concentration au temps  $t$ .

a - Dans le cas d'une réaction d'ordre 1

b - Dans le cas d'une réaction d'ordre 2

2°) a - Déterminer par le calcul (sans tracer de courbe) l'ordre de cette réaction par rapport à l'urée à la température  $T_1$ .

b- Déterminer par la méthode graphique l'ordre de cette réaction par rapport à l'urée à la température  $T_2$ .

c - Quelles sont les valeurs des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_2$  correspondant aux températures  $T_1$  et  $T_2$ .

3°) Calculer le temps de demi-réaction à 344 K.

4°) Définir l'énergie d'activation  $E_a$ .

5°) Calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'urée.

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



DEVOIR DE DE CHIMIE GENERALE

Durée : 1H30 min

Nom :

Prénom :

Groupe :

