

DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE

2^{ème} SEMESTRE

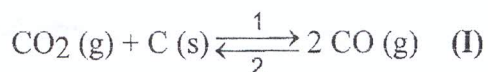
Durée 2H

EXERCICE N1

Données: $R=8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393.5	213.4
$\text{CO}_{(g)}$	-110,5	197.8
$\text{C}_{(s)}$	0	5,5

Soit la réaction (I) suivante :



1. Etablir l'expression de l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température (on estimera que les variations d'enthalpie et d'entropie en fonction de la température sont négligeables pour cette réaction).

2. Pour La réaction (I), on prépare un mélange contenant 0,80 mol de $\text{CO}_{(g)}$, 0,20 mol de $\text{CO}_{2(g)}$ et 0,10 mol de carbone solide à la température à 1000 K et sous la pression 1 bar.

a) Calculer $\Delta_r G^\circ (1000\text{K})$.

b) Dans quel sens ce système évolue-t-il ?

3. Calculer les valeurs des pressions partielles des constituants du mélange gazeux lorsque la réaction (I) est réalisée à la température 1073 K et sous la pression totale $P = 2$ bar. On donne la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ_T = 10$.
4. Comment faut-il modifier la température et la pression, pour éviter la production de monoxyde de carbone, CO, gaz toxique qui forme un complexe stable avec l'hémoglobine conduisant ainsi à une asphyxie.
5. A la température $T = 1073$ K, que se passe-t-il si l'on introduit, une fois l'équilibre (I) est atteint du C solide ? du CO_2 gazeux ? un gaz inerte ?
 - a) en maintenant le volume V constant.
 - b) en maintenant la pression P constante.
6. Quelle est la variance pour la réaction (I) à l'équilibre dans le cas général ? Conclure.

EXERCICE N2

On considère une solution A, qui contient Fe^{3+} et Fe^{2+} à des concentrations initiales respectivement égales à 0,1M. On ajoute, sans variation de volume, NaOH à cette solution.

1. Ecrire les réactions de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Donner les expressions des produits de solubilité, $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ et $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2)$, en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{OH}^-]$ et de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$ respectivement.
2. Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
3. On réalise la pile suivante: $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+} (0,1\text{M}) ; \text{Fe}^{2+} (0,1\text{M}) \text{ pH}=1 // \text{Zn}^{2+} (0,1\text{M}) / \text{Zn}$
 - a) Calculer le potentiel des électrodes et préciser les demi-réactions d'oxydoréduction qui ont lieu en indiquant l'anode et la cathode. Déterminer la f.e.m. de la pile.
 - b) Donner la réaction globale de fonctionnement de la pile et calculer sa constante d'équilibre.

c) On ajoute (dans les conditions initiales), sans variation de volume, NaOH dans la solution A. Le pH (à l'équilibre) étant égal à 3, déterminer dans ce cas, la nouvelle force électromotrice de la pile.

d) Calculer $E^\circ (\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) / \text{Fe}^{2+})$.

Données: $(RT/F) \ln(x) = 0,060 \log(x)$ exprimé en volt ; $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$;

$E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$; $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15,1}$.

EXERCICE N3

1. Considérons la réaction $A \rightarrow B + C$ que l'on supposera d'ordre simple.

Quel est l'ordre n de cette réaction, si le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est divisé par 3 lorsque la concentration initiale en réactif A est triplée.

2. A la température $T = 293\text{K}$, on envisage la nouvelle réaction $2A \rightarrow B + C$, que l'on supposera d'ordre 2. La concentration en A vaut $a_0 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ à l'instant $t = 0 \text{ s}$. Au temps $t_1 = 1800 \text{ s}$, 20% du réactif ont disparu. Calculer la constante de vitesse k à la température de l'expérience ainsi que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3. L'expérience étant réalisée à la température $T' = 373\text{K}$, la constante de vitesse augmente et prend une nouvelle valeur $k' = 0,0016 \text{ L. mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Calculer l'énergie d'activation E_a de la réaction.

4. A quelle température faut-il réaliser l'expérience pour que la vitesse de la réaction soit multipliée par 10.

Données: $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.