

Chimie

Semestre 2

Session 1



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Nom de l'U.E. :

Code de l'U.E. :

Date de l'examen :

Durée :

Documents autorisés :

Calculatrice autorisée

La réaction chimique en solution aqueuse

X2C0010

16 mai 2013

1h30

Aucun

oui non

Type : non programmable

Année universitaire 2012-2013

Semestre 1 2

Session 1 2

Numéro d'anonymat :

Note :

Toutes les réponses seront données sur les feuilles de l'énoncé, dans les emplacements prévus.
La plupart des questions d'un même exercice sont indépendantes.

I - Acide chlorhydrique pour le contrôle du pH d'une piscine (4 points).

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique concentré on trouve les indications suivantes :

- acide chlorhydrique à 23 %

- densité : 1,116

- l'ajout de 1 L de cette solution dans 60 m³ d'eau de piscine diminue le pH de 0,1.

1- À partir des données fournies on peut montrer que la concentration de cette solution d'acide chlorhydrique vaut 7,0 mol.L⁻¹.

a) Quelles sont les espèces majoritaires dans cette solution ? Quelle est leur concentration molaire ?

b) En général, le pH d'une solution aqueuse se calcule à partir de la relation $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$. Est-il possible d'utiliser cette relation pour la solution étudiée ici ? Justifier.

2- On ajoute 1 L de cette solution à 60 m³ (60.10³ L) d'eau pure.

a) Calculer la concentration en ions H₃O⁺ dans la solution obtenue.

b) En déduire le pH de la solution obtenue.

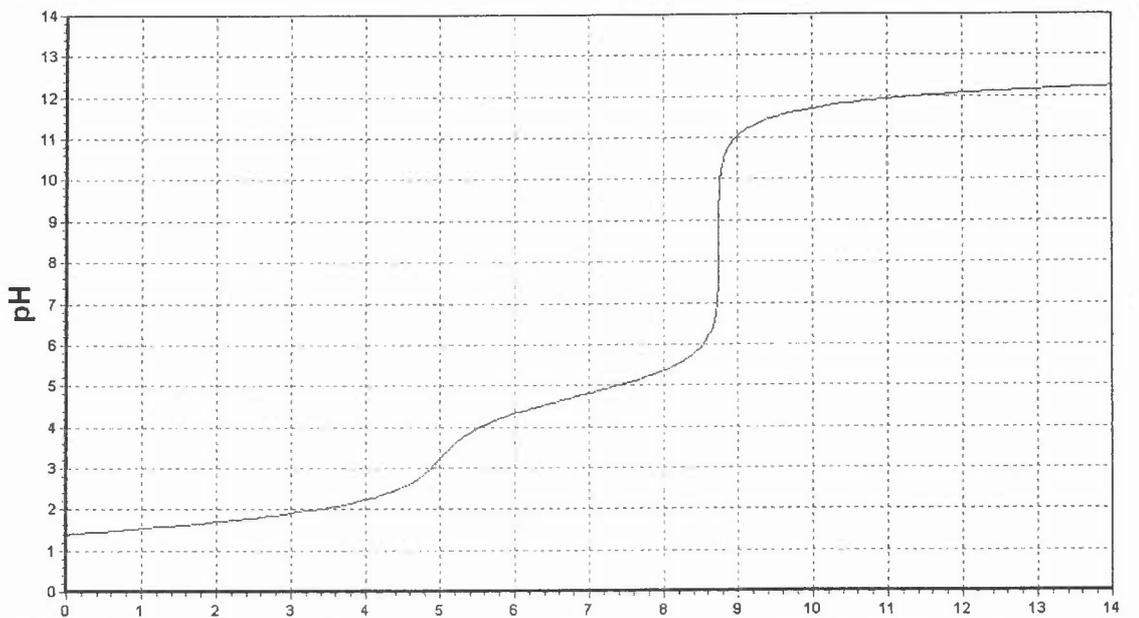
c) Quelle est la variation de pH correspondant à l'ajout de cet acide dans l'eau pure ?

3) En supposant que l'indication donnée sur l'étiquette soit correcte (variation de pH de 0,1), quelle conclusion sur la composition de l'eau d'une piscine peut-on tirer ?

II - Titrage d'un mélange d'acides (5 points).

L'une des façons de "fabriquer" un vinaigre ayant une acidité suffisante mais en utilisant moins de bon vinaigre est d'y ajouter un acide fort.

On se propose d'étudier une telle solution reconstituée au laboratoire en mélangeant une solution S1 d'acide nitrique (mono acide fort de formule HNO_3 et de concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et une solution S2 d'acide éthanóique (CH_3COOH , $\text{pK}_a = 4,75$, concentration $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$). Le mélange est titré par une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+, OH^-) de concentration $0,080 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe pH-métrique obtenue est donnée sur la figure 1.



Courbe pH-métrique du titrage d'un mélange d'acide nitrique et d'acide éthanóique par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,080 \text{ mol.L}^{-1}$.

1- Calculer le pH de la solution S2 (acide éthanóique $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$). On attend un calcul complet.

2- À partir de la courbe de titrage, expliquer pourquoi on peut affirmer que le premier volume équivalent correspond à la fin du titrage de l'acide nitrique ; l'acide éthanoïque n'ayant pas encore réagi.

3- Calculer les quantités de matière en acide nitrique et en acide éthanoïque initialement présentes dans le mélange.

III – Précipitation et complexation (6 points).

On s'intéresse à la solubilité de l'oxalate de calcium CaA(s) , en notant A^{2-} l'ion oxalate. L'oxalate de calcium est le constituant principal des calculs rénaux qui peuvent être considérés comme le résultat d'une précipitation.

Donnée : $\text{p}K_s(\text{CaA})=8,6$

1- Calculer la solubilité de l'oxalate de calcium dans l'eau pure.

2- Pour les personnes développant des calculs rénaux, il est conseillé de suivre un régime alimentaire en évitant les aliments riches en ions oxalate (oseille, rhubarbe, betterave).

a) Justifier ce conseil par un raisonnement qualitatif.

b) Confirmer ce raisonnement en calculant la solubilité de l'oxalate de calcium dans une solution riche en oxalate de potassium ($2K^+$, A^{2-}) de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

3- Des analyses effectuées sur un patient annonce les résultats suivants :

- concentration en ions calcium : $8,40 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($8,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
- concentration en ions oxalate : $0,65 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

Le patient est-il susceptible de développer des calculs rénaux ?

4- Les ions Fe^{3+} réagissent avec les ions oxalate pour donner le complexe $[\text{Fe}(\text{A})_3]^{3-}$ (constante globale de formation $\log \beta_3 = 20$).

a) Ecrire la réaction globale de formation de ce complexe.

b) L'introduction d'ions Fe^{3+} dans une solution saturée d'oxalate de calcium $\text{CaA}(\text{s})$ va-t-elle augmenter ou diminuer sa solubilité ? Justifier.

c) Dans un litre d'eau, on introduit 10^{-2} mole d'oxalate de calcium $\text{CaA}(\text{s})$ puis on ajoute, à volume constant, du nitrate de fer(III) (Fe^{3+} , 3NO_3^-) dans le but de dissoudre tout le précipité $\text{CaA}(\text{s})$.

Ecrire l'équation de la réaction qui se produit et calculer sa constante d'équilibre. Quelle quantité de nitrate de fer faut-il ajouter pour dissoudre totalement le solide $\text{CaA}(\text{s})$?

IV - Étude d'une pile (5 points)

On réalise une pile constituée des 2 demi-piles suivantes reliées par un pont salin:

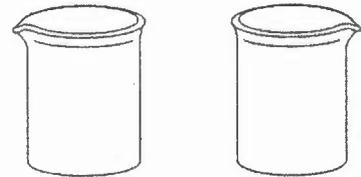
- Une demi-pile n°1 contenant une solution d'ions Ag^+ de concentration $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle on plonge une électrode d'argent.

- Une demi-pile n°2 contenant une solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, dans laquelle on plonge une électrode de zinc.

Données : $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ et $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$

1- Déterminer le potentiel de chacune des électrodes.

2- En déduire la polarité des électrodes et le nom donné à chacune d'elles. Faire un schéma de la pile en précisant le sens de déplacement des électrons lorsque la pile débite du courant.



3- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lorsque la pile débite et donner (sans démonstration) l'expression de sa constante d'équilibre. Calculer numériquement sa valeur et discuter le résultat obtenu.

4- Les ions argent donnent un complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ dont la constante de formation globale $\beta_2 = 1,2 \cdot 10^7$. On ajoute de l'ammoniac dans le compartiment de la demi-pile n°1. Indiquer comment évolue la force électromotrice (ΔE) de la pile ? Justifier qualitativement.



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences
et des Techniques

S.E.V.E.
Bureau des Examens

Nom de l'U.E. :

Code de l'U.E. :

Code de l'E.C. :

Date de l'examen :

Durée :

Documents autorisés :

Calculatrice autorisée

Eléments de thermodynamique chimique et
cinétique

X2C0020

14 Mai 2013

1h30

Non

oui non

Type : non programmable

Année universitaire 2012-2013

Semestre 1 2

Session 1 2

Numéro d'anonymat :

Contrôle des connaissances générales

Les réponses fausses seront comptées négativement pour cette partie. Il est donc recommandé de ne pas cocher au hasard les cases.

1) Un système peut, en général, échanger de la matière et/ou de l'énergie avec le milieu extérieur.

Un système **ouvert** peut échanger : Matière : oui : non : Energie : oui : non :

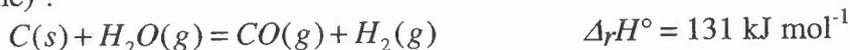
Un système **isolé** peut échanger : Matière : oui : non : Energie : oui : non :

2) La pression est une variable : Intensive : oui : non : Extensive : oui : non :

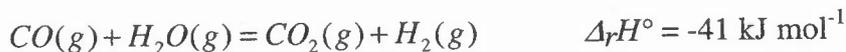
3) Parmi ces grandeurs, lesquelles sont conservatives ?

L'énergie interne (U) : oui : non : L'entropie (S) : oui : non :

4) Les équilibres suivants sont-ils déplacés, et dans quel sens si on augmente la pression totale (en modifiant le volume offert au système) ?



Pas de déplacement : Déplacement dans le sens $\xrightarrow{1}$: Déplacement dans le sens $\xleftarrow{2}$:



Pas de déplacement : Déplacement dans le sens $\xrightarrow{1}$: Déplacement dans le sens $\xleftarrow{2}$:

5) L'enthalpie standard de sublimation de l'eau $\Delta_{sub} H^\circ$ est : positive : nulle : négative :

7) L'entropie (S) est un indicateur d'évolution spontanée pour un système ouvert : oui : non :

8) L'énergie de Gibbs (G) est-il un indicateur d'évolution spontanée pour un système où :

(p, V) sont constants ? oui : non : (T, V) sont constants ? oui : non :

(T, p) sont constants ? oui : non : (S, V) sont constants ? oui : non :

Problème 1: Etude de la décomposition thermique de l'oxyde mercurique (2 parties indépendantes)

L'élément mercure Hg existe à l'état naturel sous forme de sulfure HgS appelé cinabre. L'obtention du mercure nécessite le grillage du sulfure mercurique en présence de dioxygène pour former l'oxyde mercurique HgO qui se décompose facilement à chaud en mercure gazeux.

Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

Partie 1 :

Données à 298 K :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Hg (l)	0	76,0	28,0
HgO (s)	-90,8	70	44
O ₂ (g)		205,0	29,37

On étudie l'équilibre : $2 \text{Hg}(l) + \text{O}_2(g) = 2 \text{HgO}(s)$ (1)

1) A partir des données du tableau, déterminer en justifiant votre réponse, l'état physique du mercure à 298 K sous une pression standard $p^\circ = 1$ bar.

2) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

3) Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

4) En déduire l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1), ainsi que sa constante d'équilibre thermodynamique K_T à la même température.

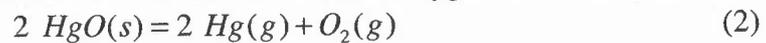
5) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction (1) à 498 K.

6) Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1) à 498 K.

7) En déduire l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1), ainsi que sa constante d'équilibre thermodynamique K_T à la même température.

Partie 2 :

L'oxyde mercurique peut se décomposer à 850 K en mercure et en dioxygène selon l'équilibre (2):



A cette température, la constante thermodynamique de l'équilibre $K_T(2)$ vaut 420.

La décomposition sera étudiée par la suite dans un récipient fermé.

1) Dans quel sens la réaction est-elle spontanée ?

2) A l'aide des activités des constituants, déterminer l'expression littérale de la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction (2), puis en fonction des pressions partielles et de la pression standard.

3) On chauffe 0,5 mole de HgO solide à 850 K dans un récipient fermé de volume invariable $V = 2,24$ L dans lequel on a préalablement fait le vide. Calculer, à l'équilibre, les pressions partielles des gaz, ainsi que la quantité de matière de HgO.

4). On augmente le volume du récipient à température constante.

4 a) Calculer le volume du récipient à partir duquel l'oxyde mercurique disparaît à 850 K.

4 b) Représenter à $T = 850 \text{ K}$ l'allure de la courbe donnant la pression totale dans le récipient en fonction de son volume V , pour $V > 2,24 \text{ L}$.

Problème 2 : Décomposition du pentaoxyde de diazote

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale :



Tous les gaz sont supposés parfaits. $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à $t = 140^\circ\text{C}$ à l'instant initial.

1) Calculer la pression initiale dans le récipient.

2) Quelle sera la pression dans le récipient en fin d'évolution (durée infinie) ?

3) On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(p_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps, où $p_{\text{N}_2\text{O}_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient. Cette courbe est un segment de droite. On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient à l'instant $t = 8 \text{ s}$.
En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k .

4) On recommence l'expérience avec deux moles de N_2O_5 . Au bout de combien de temps obtiendra-t-on le même rendement de 50 %. Commenter brièvement.

5) Etablir la loi donnant la pression totale dans le récipient en fonction du temps et de la pression initiale.

6) L'expérience étant réalisée à 90°C , on mesure un temps de demi-réaction de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des
Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Nom de l'U.E. : Chimie Générale

Code de l'U.E. : X2C0040

Date de l'examen : 15 Mai 2013

Durée : 1h30

Documents autorisés : non

Calculatrice autorisée oui non Type : non-programmable

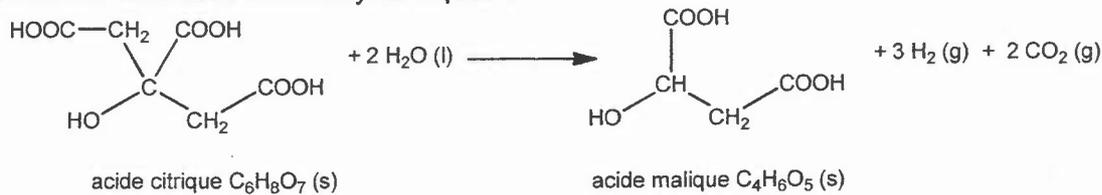
Numéro d'anonymat :

Toutes les réponses seront données sur les feuilles dans les emplacements qui suivent immédiatement les questions. On attend toujours une justification aux réponses données.

Note :	/ 20
--------	------

Partie I : Thermodynamique (5 points)

On étudie la réaction de conversion de l'acide citrique ($C_6H_8O_7$) en acide malique ($C_4H_6O_5$) à 298K dans les conditions standard thermodynamiques :

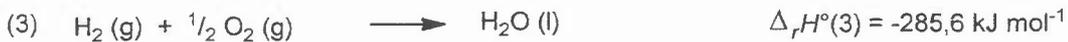
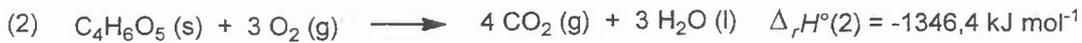
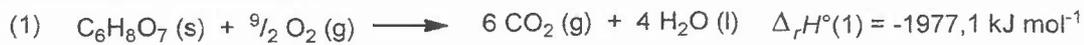


1. Comment peut-on déterminer si cette réaction chimique est endothermique ou exothermique ?

/ 0,5 point

2. Qualitativement, cette réaction entraîne-elle une augmentation ou une diminution de l'ordre du système ? Comment pourrait-on le déterminer quantitativement ?

On souhaite déterminer la variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction à l'aide des données relatives aux trois réactions ci-dessous :



/ 0,5 point

3. Quelle est la nature des réactions (1) et (2) d'une part, et (3) d'autre part ?

/ 0,5 point

4. Etablir le cycle de Hess permettant de déterminer la variation d'enthalpie $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de conversion de l'acide citrique en acide malique. Déterminer cette grandeur. Conclure.

/ 2,5 points

5. La réaction étudiée est non spontanée dans les conditions standard thermodynamiques à 298 K. Quelle grandeur thermodynamique permet d'avancer cette affirmation ? Quelle modification apporter pour la rendre spontanée ?

/ 1,0 point

Partie II : Réactions Acide-Base (8 points)

Exercice 1 : Acide fort – base forte (3,5 points)

Dans un bêcher on verse 100 mL d'acide chlorhydrique à 0,2 mol/L. On ajoute 0,5 g d'hydroxyde de sodium solide.

1. Quels sont les couples acide base en jeu ?

/ 0,5 point

2. Ecrire l'équation de la réaction.

/ 0,5 point

3. Quelle est le nombre de moles de chaque ion présent dans la solution à l'état initial.

/ 1 point

4. Quelle est le nombre de moles de chaque ion présent dans la solution à l'état final.

/ 1 point

5. Précisez le pH de la solution résultante. Que devient la couleur de la solution si on y ajoute quelques gouttes de bromothymol (cet indicateur est jaune pour un pH inférieur à 6 et bleu pour un pH supérieur à 7,6)?

/ 0,5 point

Données : masse atomique molaire (g/mol) : H =1 ; Na =23 ; O=16 ; Cl =35,5.

Exercice 2 : aspirine effervescente (4,5 points)

Un comprimé d'aspirine effervescente contient, entre autres composants, de l'acide acétylsalicylique $C_9H_8O_4$, de l'acide citrique $C_6H_8O_7$ et de l'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$. L'hydrogénocarbonate de sodium est un solide ionique.

1. Ecrire la demi-équation relative à l'acide acétylsalicylique lors de sa dissolution dans l'eau.

/ 0,5 point

2. L'ion hydrogénocarbonate est amphotère : citer une autre espèce amphotère.

/ 1 point

3. Ecrire les demi-équations acido-basiques mettant en jeu l'ion hydrogénocarbonate.

/ 1 point

4. Quelle est la réaction se produisant entre l'acide acétylsalicylique et l'ion hydrogénocarbonate ?

- Ecrire son équation.
- Pourquoi parle-t-on d'aspirine effervescente ?

/ 1 point

5. La notice de ce médicament indique qu'un comprimé effervescent contient 324 mg d'acide acétylsalicylique, 1,625 g d'hydrogénocarbonate de sodium et 0,965 g d'acide citrique.

- Quel est le nombre de moles d'acide acétylsalicylique contenu dans ce comprimé ?
- Quelle est la quantité d'ion hydrogénocarbonate nécessaire pour réagir avec la totalité de l'acide acétylsalicylique contenu dans ce comprimé ?
- Quelle est la masse d'hydrogénocarbonate de sodium correspondant ?
- Comparer avec la masse $NaHCO_3$ effectivement contenue dans le comprimé et conclure

/ 1 point

Partie III : Oxydoréduction (7 points)

Exercice 1 : Existence de réactions (4 points).

Données : couple	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Fe^{2+}/Fe	Cu^{2+}/Cu	Ag^+/Ag
E° (en volt)	0,77	-0,44	0,34	0,80

Dans chacun des cas suivants, écrire la réaction d'oxydoréduction envisageable, préciser si elle est totale, équilibrée ou n'a pratiquement pas lieu ; la lame métallique contient plus de matière que la solution où la concentration mise en cation est 0,1 mol/L :

a) on trempe une lame de cuivre dans une solution de Fe^{2+} ;

/ 0,5 point

b) on trempe une lame de cuivre dans une solution de Ag^+ ;

/ 0,5 point

c) on trempe une lame d'argent dans une solution de Fe^{3+} : ici, on calculera la constante d'équilibre de la réaction et les concentrations à l'équilibre

/ 3 points

Exercice 2 : Déplacement d'équilibre rédox par complexation (3 points).

1. On considère la réaction entre les deux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}=0,77\text{V/ENH}$) et I_2/I^- ($E^\circ_{\text{I}_2/\text{I}^-}= 0,53\text{V/ENH}$). Ecrire les deux demi-réactions.

/ 1 point

2. Écrire le bilan de la réaction d'oxydation des ions I^- par les ions Fe^{3+} .

/ 0,5 points

3. Quelle est sa constante d'équilibre ? Commentez.

/ 1,5 points

Semestre 2

Session 2



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Année universitaire 2012-2013

Semestre 1 2

Session 1 2

Nom de l'U.E. : La réaction chimique en solution aqueuse

Code de l'U.E. : X2C0010

Date de l'examen : juin 2013

Durée : 1h30

Documents autorisés : Aucun

Calculatrice autorisée oui non

Type : non programmable

Numéro d'anonymat :

Note :

Toutes les réponses seront données sur les feuilles de l'énoncé, dans les emplacements prévus.
La plupart des questions d'un même exercice sont indépendantes.

I – Oxydoréduction (6 Points)

1- L'acide oxalique, de formule $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, est utilisé pour déterminer la concentration de solutions d'ions permanganate servant en analyse chimique.

Les couples mis en jeu au cours de ce titrage sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E^\circ = 1,51 \text{ V}$) et $\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($E^\circ = -0,49 \text{ V}$)

a) Déterminer le nombre d'oxydoréduction de l'élément manganèse dans MnO_4^- et Mn^{2+}

1

b) Écrire des demi-équations d'oxydoréduction mise en jeu dans la réaction de titrage des ions permanganate par l'acide oxalique.

1.5

c) En déduire l'équation de la réaction de titrage.

0.5

2- On réalise une pile en associant deux demi-piles constituées d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent. La concentration des solutions utilisées est :

- demi-pile n°1 $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

- demi-pile n°2 $C_2 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

a) Calculer la force électromotrice (f.e.m.) de cette pile.

1.5

b) Écrire l'équation globale de la réaction qui a lieu lorsque la pile débite du courant.

0.5

c) À quelle condition la pile sera usée c'est-à-dire que sa (f.e.m.) sera nulle ?

1

II - Équilibres acido-basiques (8 points).

Le chlorure d'hydrogène (HCl) est un gaz (à température et pression ordinaires) très soluble dans l'eau. Cette propriété peut être illustrée en réalisant l'expérience du jet d'eau (voir figure ci-contre). Dans cette expérience, on dissout tout le gaz contenu dans le flacon dans le même volume d'eau qui vient complètement remplir ce flacon. En ajoutant un indicateur coloré, on montre que la solution ainsi obtenue, que l'on note S1, est acide.

Données :

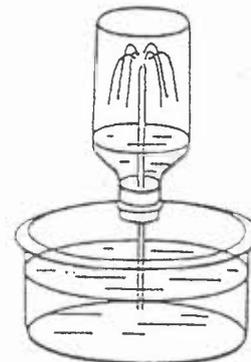
volume molaire des gaz $24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

acide éthanóïque : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Conductivités molaires ioniques :

$\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) = 7,6 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

1- Calculer la concentration introduite en chlorure d'hydrogène dans la solution S1.



1

2- On dilue la solution S1 dans un rapport 10 ; on obtient ainsi une solution notée S2 dont la conductivité vaut $\sigma(\text{S2}) = 178 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$.

a) Déterminer la concentration en ions H_3O^+ et Cl^- dans la solution S2.

1.5

b) En déduire celles dans S1. Commenter la valeur obtenue par rapport à la concentration introduite déterminée à la question 1.

1

3- Par une autre dilution de S1 on obtient la solution S3. On prélève 10,0 mL de cette solution S3 que l'on titre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Ce titrage est suivi par pH-métrie. On observe un saut de pH pour un volume de 11,8 mL.

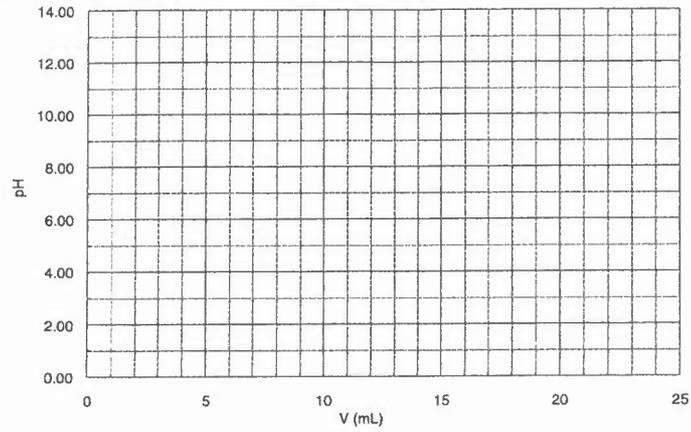
a) Donner la définition de l'équivalence d'un titrage

1

b) Calculer la concentration de la solution S3.

1.5

c) Donner l'allure de la courbe de titrage obtenue sur la figure ci-dessous en justifiant rapidement les coordonnées des points importants (on ne demande pas de calculs détaillés).



1

4- On veut comparer la courbe de titrage précédente avec celle d'une solution d'acide éthanóique de même concentration (titrée par la même solution d'hydroxyde de sodium). Tracer l'allure de cette 2^{ème} courbe sur la même figure en soulignant les similitudes et différences entre les 2 courbes.

1

III - Développement d'une photographie (6 points).

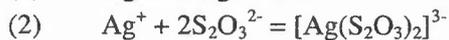
Avant l'ère du numérique, le développement d'une image photographique en noir et blanc (procédé argentique) se faisait principalement en deux étapes : formation puis fixation de l'image. On se propose d'étudier la chimie de l'étape de fixation qui consiste à dissoudre l'excès de bromure d'argent (AgBr) qui n'a pas réagi à la première étape afin de rendre cette image stable à la lumière. La solution utilisée contient du thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à la concentration de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Il se forme le complexe dithiosulfatoargentate(I) $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Données : constante globale de formation $\beta([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 10^{13}$.

Produit de solubilité : $K_s(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$.

1- Calculer la solubilité s_1 du bromure d'argent dans l'eau pure.

2- On veut calculer la solubilité s_2 du bromure d'argent dans la solution de fixation. Les réactions mises en jeu sont :



a) Justifier qualitativement que la solubilité s_2 du bromure d'argent est plus grande dans la solution de fixation que dans l'eau pure.

b) Donner l'expression de s_2 en fonction des concentrations en ions Ag^+ et en complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

c) Montrer qu'en présence d'un large excès d'ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$) on $s_2 = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$.

1

c) Écrire l'équation de la réaction globale de dissolution de AgBr dans la solution de thiosulfate de sodium et démontrer la relation $K_s \times \beta = \frac{(s_2)^2}{(c - 2s_2)^2}$. Calculer numériquement la valeur de s_2 .

2



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences
et des Techniques

S.E.V.E.
Bureau des Examens

Année universitaire 2012-2013

Semestre 1 2

Session 1 2

Nom de l'U.E. :

Eléments de thermodynamique chimique et
cinétique

Code de l'U.E. :

X2C0020

Code de l'E.C. :

Date de l'examen :

Juin 2013

Durée :

1h30

Documents autorisés :

Non

Calculatrice autorisée

oui non

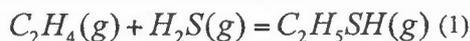
Type : non programmable

Numéro d'anonymat :

Exercice 1: Synthèse industrielle de l'éthanethiol

Données à 298 K :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
C ₂ H ₄ (g)	52,4	219,3
H ₂ S (g)	-20,6	205,8
C ₂ H ₅ SH(g)	-37,4	286

L'éthanethiol peut être obtenu industriellement par réaction entre le sulfure de dihydrogène et l'éthène en phase gazeuse, dans un réacteur maintenu à 200°C sous pression de 1 bar en présence d'un catalyseur à base d'oxyde de chrome Cr₂O₃. L'équation bilan de la réaction étudiée est :



1) Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

2) Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction (1) à 298 K. Commenter le signe de l'entropie standard de la réaction.

3) En considérant les enthalpies standard et les entropies standard indépendantes de la température, donner l'expression de l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) pour toute température T .

4) En déduire l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1), ainsi que sa constante d'équilibre thermodynamique K_T à 200°C.

5) Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur l'équilibre (1) ?

6) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur l'équilibre (1) ?

7) A l'aide des activités des constituants, déterminer l'expression littérale de la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction (1), puis en fonction des fractions molaires, de la pression totale et de la pression standard.

8) Le mélange initial contient $n(C_2H_4) = n(H_2S) = 3$ mole. A l'aide d'un tableau d'avancement et sur la base de considérations thermodynamiques, déterminer le taux de conversion α de l'éthène en éthanediol, à 200°C et pression fixée à 1 bar. Rappel : α est le rapport de la quantité de thiol formée par la quantité initiale d'alcène.

Exercice 2 : Propriétés des gaz

Données : $\rho_{\text{Hg}} = 13,596 \text{ g cm}^{-3}$

$R = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$g = 9,8067 \text{ m s}^{-2}$

L'unité de pression du Système International (S. I.) est le *Pascal* (Pa) qui est égal à un newton par mètre carré ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$). La pression peut être mesurée expérimentalement en observant jusqu'à elle hauteur une colonne de mercure surmontant le gaz peut s'élever.

1) Calculer la pression, en *Pascal*, exercée par une colonne de mercure de 76,000 cm.

Une autre unité de pression employée fréquemment est le *torr*, défini comme étant la pression exercée par une colonne de mercure de 1 mm. Par conséquent $1 \text{ torr} = 1/760 \text{ atm}$.

La recherche en sciences des surfaces nécessite l'utilisation de chambre à ultra haut vide, capables de tenir des pressions aussi faible que 10^{-12} torr .

2) Combien de molécules de gaz y a-t-il dans un volume de $1,00 \text{ cm}^3$ d'un tel système à température ambiante ($T = 298 \text{ K}$ et $p = 10^{-12} \text{ torr}$) ?

3) Quel est le volume molaire V_m correspondant à cette température et à cette pression ($T = 298 \text{ K}$ et $p = 10^{-12} \text{ torr}$) ?

Exercice n°3 : Calorimétrie

Données	$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$M / \text{g mol}^{-1}$
H ₂ O (l)	75,3	18
Sn (s)	25,5	119

Capacité calorifique du calorimètre : $125,6 \text{ J K}^{-1}$

On mélange dans un calorimètre adiabatique 200 g d'étain initialement à 100 °C avec 100 g d'eau initialement à 25 °C. Les capacités calorifiques de l'eau et de l'étain sont supposées indépendantes de la température.

1) Calculer la température finale du système en négligeant la capacité calorifique du calorimètre.

2) Calculer la température finale du système en tenant compte de la capacité calorifique du calorimètre lorsque le calorimètre est initialement en équilibre thermique avec l'eau, c'est-à-dire à une température de 25 °C.

3) Calculer la température finale du système en tenant compte de la capacité calorifique du calorimètre lorsque le calorimètre est initialement en équilibre thermique avec l'étain, c'est-à-dire à une température de 100 °C.

4) Commenter les résultats.