

CHIMIE

Semestre 2



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Année universitaire 2013-2014

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 : 15 mai 2014

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 - Étude d'un mélange d'acides (2,5 points)

1) Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique (monoacide fort) de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1 pt	
------	--

On souhaite maintenant calculer le pH d'un mélange d'acides que l'on prépare à partir d'une solution S_1 d'acide chlorhydrique de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution S_2 d'acide méthanoïque (HCOOH) de concentration $c_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On mélange volume à volume (c'est-à-dire $V_1 = V_2$) les solutions S_1 et S_2 .

On donne : $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$.

2) Calculer les concentrations en acide chlorhydrique et en acide méthanoïque dans ce mélange.

0,5 pt	
--------	--

3) Déterminer le pH de la solution obtenue. Les hypothèses faites seront clairement indiquées et vérifiées.

1 pt	
------	--

II - Solutions tampon (3 points)

Avant d'utiliser un pH-mètre, il faut l'étalonner avec 2 solutions tampon.

1) Donner les propriétés d'une solution tampon.

1 pt	
------	--

2) On veut préparer une solution tampon. Pour cela, on mélange un volume $V_1 = 44,2 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions dihydrogénophosphate (H_2PO_4^-) de concentration $c_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume V_2 d'une solution d'ions hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}) de concentration $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le volume de la solution d'ions hydrogénophosphate (V_2) qu'il faut utiliser pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 7,0$. On donne $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$.

2 pts	
-------	--

III - Équilibre de complexation (3,5 points)

On étudie la réaction de formation de l'ion thiocyanatofer(III) de formule $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ de couleur rouge intense.

On mélange une solution d'ions ferriques (Fe^{3+}) avec une solution d'ions thiocyanate (SCN^-). Les concentrations initiales dans le mélange sont $[\text{Fe}^{3+}]_i = [\text{SCN}^-]_i = c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Par une mesure de spectrophotométrie, on détermine la concentration en ions complexes à l'équilibre qui vaut $[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) En utilisant un tableau d'avancement, déterminer la concentration en ions Fe^{3+} et SCN^- dans la solution à l'équilibre.

1,5 pt	
--------	--

b) En déduire la valeur de la constante de formation de l'ion complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

0,5 pt	
--------	--

2) On part maintenant d'un nouvel état initial pour lequel les concentrations introduites sont :

$[\text{Fe}^{3+}]_i = c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{SCN}^-]_i = c' = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Établir l'équation mathématique permettant de calculer le nouvel avancement ξ'_v de la réaction. Puis montrer que la solution de cette équation est $\xi'_v = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1,5 pt	
--------	--

IV- Etude d'une pile (8 points)

Une pile est constituée en associant les deux demi-piles suivantes :

Demi-pile n°1 : Électrode de platine plongeant dans une solution contenant du sulfate de fer(II) et du chlorure de fer(III). Dans cette $[Fe^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[Fe^{3+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution est de $V_1 = 100 \text{ mL}$ et le pH est suffisamment faible pour qu'aucun précipité n'apparaisse.

Demi-pile n°2 : Électrode de zinc plongeant dans une solution de chlorure de zinc (II), $[Zn^{2+}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution est $V_2 = 50 \text{ mL}$ et l'électrode de zinc est en large excès.

Données : $E_1^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E_2^\circ((Zn^{2+}/Zn)) = -0,76 \text{ V}$; $pK_s(Fe(OH)_3) = 38$; $pK_s(Fe(OH)_2) = 15,1$
 $RT/F \times \ln(x) = 0,06 \times \log(x)$ en volts (à 298 K)

1) Détermination de la force électromotrice de la pile (f.e.m.).

a) Écrire les équations des demi-réactions des couples mis en jeu et calculer le potentiel initial pour chaque demi-pile.

1,5 pt	
--------	--

b) En déduire la f.e.m de la pile dans son état initial.

0,5 pt	
--------	--

2) On branche une résistance aux bornes de la pile.

a) Faire un schéma complet de la pile (en complétant le schéma ci-dessous). Indiquer les polarités et préciser le sens de circulation des électrons et du courant. En déduire le type de réaction rédox qui se déroule à chaque électrode et donner leur nom conventionnel respectif.



2 pt	
------	--

b) Écrire l'équation de la réaction globale qui se produit dans la pile. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction (on ne demande pas de démontrer la relation utilisée).

1 pt	
------	--

c) Construire un tableau d'avancement puis déterminer l'avancement (en mol) de la réaction ainsi que les quantités de matière des espèces prédominantes en solution lorsque la pile ne débite plus (pile "usée").

1,5 pt	
--------	--

3) On reprend la pile dans son état initial décrit dans l'introduction de l'exercice.

Dans la demi-pile n°1, on ajoute des ions hydroxyde, sans variation de volume, de telle sorte que le pH soit fixé et maintenu à 4,0. On observe la formation d'un précipité de couleur rouille.

a) Montrer, par calcul, que seul l'ion Fe^{3+} précipite à ce pH.

1 pt	
------	--

b) Décrire en argumentant comment varie la f.e.m de la pile à cause de la précipitation.

0,5 pt	
--------	--

V- Titrage potentiométrique (3 points)

On veut doser par potentiométrie une solution d'ions Sn^{2+} à l'aide d'une solution d'ions Fe^{3+} de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela on verse petit à petit, à l'aide d'une burette graduée, la solution de Fe^{3+} (volume noté V_1) dans un bécher contenant un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de Sn^{2+} à doser. Le potentiel électrochimique de la solution est suivi à l'aide de deux électrodes convenablement choisies.

L'équation de la réaction est : $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$.

On donne : $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$ et on rappelle que $RT/F \times \ln(x) = 0,06 \times \log(x) \text{ V}$ à 298 K

1) Déterminer la concentration de la solution d'ions Sn^{2+} (notée C) sachant que le volume à l'équivalence est : $V_1 = V_{\text{eq}} = 10,4 \text{ mL}$.

1 pt	
------	--

2) Établir, à l'aide d'un tableau d'avancement, l'expression littérale du potentiel de la solution avant l'équivalence en fonction de C_1 , C , V_1 et V . En déduire le potentiel pour $V_1 = 5,2 \text{ mL}$.

2 pt	
------	--



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences
et des Techniques

S.E.V.E.
Bureau des Examens

Année universitaire 2013-2014

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 :

Mai 2014

Durée :

1h30

Documents autorisés :

Non

Calculatrice autorisée

oui non

Type : non programmable

Numéro d'anonymat :

Problème : Autour de l'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène H_2O_2
(Le sujet est constitué de quatre parties indépendantes)

Données :

	$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_{298}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f S_{298}^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H_2O (liquide)	-285,83	69,95		75,24
O_2 (gazeux)	0	205,06		29,26
H_2O_2 (liquide)	-187,86	109,62	-226,12	
H_2 (gazeux)	0	130,68		

Partie A : Réaction de formation de H_2O_2 à 298 K

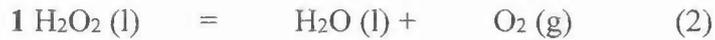
- 1- Ecrire la réaction standard (1) de formation de $H_2O_2(l)$ à 298 K à partir de ses éléments constitutifs dans leur état standard à 298 K. (1)
- 2- A partir de la variation d'entropie standard de la réaction (1) (entropie de formation : $\Delta_f S^\circ(H_2O_2, l)$) retrouver $S_{298}^\circ(H_2O_2, l)$, l'entropie absolue standard de $H_2O_2(l)$ à 298 K. Le signe de $S_{298}^\circ(H_2O_2, l)$ pouvait-il être prévu ?

- 3- Calculer $\Delta_f G^\circ(H_2O_2, l)$ l'énergie de Gibbs standard de formation de $H_2O_2(l)$ à 298 K.

- 4- Evaluer la stabilité de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ à 298 K par rapport à ses éléments constitutifs.

Partie B : Etude thermodynamique de la décomposition de H_2O_2

- 1- Equilibrer la réaction (2) de décomposition de l'eau oxygénée pour une mole d'eau oxygénée.



- 2- Déterminer l'enthalpie standard de la réaction (2) à 298 K. Conclusion.

- 3- A l'aide des entropies absolues standard des réactants de la réaction (2), déterminer la variation d'entropie standard de la réaction (2) à 298 K. Justifier le signe de cette variation.

- 4- Déterminer l'énergie de Gibbs standard de la réaction (2) à 298 K. La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard à cette température ?

- 5- Déterminer la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction (2) à 298 K. Quel sens donnez-vous à la valeur obtenue ?
- 6- Exprimer la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction (2) en fonction des activités des constituants à l'équilibre.
- 7- Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur le système à l'équilibre (2) ? (*Justifier*)
- 8- Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur le système à l'équilibre (2) ? (*Justifier*)

9- Quelle est l'influence d'une addition $O_2(g)$ à volume et à température constants sur le système à l'équilibre (2) ? (Justifier)

10- Quelle est l'influence d'une addition $O_2(g)$ à pression et à température constantes sur le système à l'équilibre (2) ? (Justifier)

Partie C : Etude cinétique de décomposition de H_2O_2

1- A partir de la réaction (2) de décomposition de l'eau oxygénée, donner la loi générale de vitesse de décomposition de H_2O_2 dans l'hypothèse d'une **cinétique d'ordre 1**.
On note k , la constante de vitesse de la réaction.

2- En déduire l'expression de la loi d'évolution de la décomposition de H_2O_2 en fonction du temps ($f[H_2O_2]=f(t)$).

- 3- Donner l'expression littérale de la constante de vitesse de la réaction en fonction de la température (loi d'Arrhenius). On définira les différents termes de l'expression ainsi que leurs unités respectives.
- 4- À 300 K, l'énergie d'activation est égale à 75 kJ mol^{-1} et la constante de vitesse vaut $7,92 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Pour quelle température, la constante de vitesse devient $3,25 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$?

Partie D : Opération Tonnerre ou James Bond et sa Rocketbelt (1965)



Le principe de la rocketbelt est le suivant : Du peroxyde d'hydrogène très concentré est envoyé sous pression dans une chambre de réaction contenant un catalyseur. La réaction est instantanée, provoquant un important dégagement de gaz chaud (700°C) composé de vapeur d'eau et d'oxygène. Le mélange s'évacue à grande vitesse dans les tuyères et fournit ainsi la poussée nécessaire pour faire voler « double-zéro sept »

Un membre du SPECTRE, peu initié à la chimie, veut reproduire la rocketbelt de « double-zéro sept » en remplissant une bonbonne de 20 L avec 10 L d'une solution aqueuse de H_2O_2 liquide à 1 mol L^{-1} achetée en pharmacie. On considère que la pression dans la bonbonne est de 1 bar et que la température lors de la tentative est de 25°C .



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 :

13 Mai 2014

Durée :

1h30

Documents autorisés :

non

Calculatrice autorisée

oui non

Type : non-programmable

Année universitaire 2013-2014

Semestre 1 2

Session 1 2

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.

Partie 1. Étude thermodynamique de la dénaturation de la chymotrypsine (6 points)

La chymotrypsine est une enzyme catalysant le clivage des polypeptides. On s'intéresse aux aspects thermodynamiques de sa dénaturation thermique et chimique.

La dénaturation de la chymotrypsine peut être modélisée par l'équilibre :



La constante d'équilibre thermodynamique de dénaturation est notée K_d .

L'enthalpie et l'entropie standard de dénaturation en phase aqueuse de la chymotrypsine valent respectivement $\Delta_d H^\circ_{298} = 418 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\Delta_d S^\circ_{298} = 1,32 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. On se place dans le cadre de l'approximation d'ELLINGHAM.

1 - Rappeler ce que signifie l'approximation d'ELLINGHAM.

/ 1 point

2 - Cette réaction est-elle favorisée ou défavorisée par une augmentation de température ? Justifier.

/ 1 point

On prépare à $T = 310 \text{ K}$ une solution de chymotrypsine à la concentration $C_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

3 - Déterminer à cette température la variation d'enthalpie libre de la réaction de dénaturation de chymotrypsine, ainsi que la constante d'équilibre K_d .

/ 1 point

4 - Déterminer l'avancement volumique ξ_v et le taux d'avancement τ de la réaction à l'équilibre. En déduire le pourcentage de chymotrypsine dénaturée dans ces conditions.

/ 2 points

5 - La « température de mélange » T_M d'une macromolécule biologique est la température pour laquelle 50% des molécules sont dénaturées à l'équilibre. Calculer la température de mélange de la chymotrypsine. Commenter.

/ 1 point

Partie 2 : Réactions Acide-Base (8 points)

Exercice 1 : Solutions tampon (4 points)

1- Soit une solution tampon composée d'un mélange d'acide carbonique (H_2CO_3) et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). Connaissant la concentration en H_2CO_3 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), calculez la concentration nécessaire en NaHCO_3 pour avoir une solution tampon à $\text{pH} = 6,50$.

Donnée : couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_a = 6,35$

/ 2 points

2- A 100 mL de la solution précédente, on ajoute sans dilution 0,0010 moles de HCl. Quel est le pH de la solution résultante ?

/ 1 point

3. Quel est le pH d'une solution de 100 mL d'eau à laquelle on ajoute sans dilution 0,0010 moles de HCl , Conclusion ?

/ 1 point

Exercice 2 : Ammoniac (4 points)

On dissout 0,1 moles de gaz ammoniac NH_3 dans $V = 0,5 \text{ L}$ d'eau.

1- Ecrire l'équation de dissolution sachant que l'ammoniac est une base et calculer la concentration initiale $[\text{NH}_3]_{\text{ini}}$ de la solution d'ammoniac.

/ 1 point

2- On mesure le pH et on trouve : $\text{pH} = 11,25$.

2.1. La base est-elle forte ou faible ? justifier.

/ 1 point

2.2. Calculer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes à l'équilibre et en déduire le degré d'ionisation de la solution.

/ 2 point

Partie 3 : Réactions d'Oxydo-Réduction (6 points)

Exercice 1 : Acide oxalique et manganimétrie (3 points)

L'acide oxalique, présent dans de nombreuses plantes, peut être oxydé par l'ion permanganate.
Les couples sont $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

1- Indiquer les degrés d'oxydation des atomes de carbone et de manganèse dans chaque membre de chaque couple.

/ 1 point

2- Ecrire les réactions d'oxydoréduction et l'équation-bilan.

/ 2 points

Exercice 2 : équation de Nernst et pile (3 points)

On réalise une pile en associant une demi-pile Pb^{2+}/Pb (électrode de plomb) à une demi-pile $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (électrode de platine). Le volume de chaque demi-pile est de 300 ml et les concentrations initiales (pile neuve) sont : $[\text{Pb}^{2+}] = 0,1 \text{ mole.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mole.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 0,05 \text{ mole.L}^{-1}$

Les potentiels standards sont : $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ V}$ (vs. ENH)

- 1- Pour chaque demi-pile :
- écrire les demi-réactions électrochimiques qui ont lieu ;
 - indiquer le sens spontané lorsque la pile débite ;
 - nommer les électrodes.

/ 1 point

- 2- - Quels sont les potentiels pris par l'électrode de Pb et par l'électrode de Pt ?
- Quelle est la constante d'équilibre ?

/ 1 point

- 3- - Quelle est la f.e.m. de la pile ?
- La réaction est-elle totale ?

/ 1 point

Session 2

Rattrapages



UNIVERSITÉ DE NANTES

U.F.R. des Sciences et des
Techniques

S.E.V.E. Bureau des Examens

Nom de l'U.E. :

La réaction chimique en solution aqueuse

Code de l'U.E. :

X2C0010

Date de l'examen :

15 mai 2014

Durée :

1h30

Documents autorisés :

Aucun

Calculatrice autorisée

 oui non

Type : non programmable

Année universitaire 2013-2014

Semestre 1 2Session 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.

pKa de quelques couples acide-bases

n°	Couples	pK _a	n°	Couples	pK _a
1	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	10,4	4	HS ⁻ /S ²⁻	13,0
2	CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	4,8	5	CO ₂ ,H ₂ O/HCO ₃ ⁻	6,4
3	HNO ₂ /NO ₂ ⁻	3,4	6	NH ₄ ⁺ /NH ₃	9,2

Domaine de virage de quelques indicateurs colorés acide-bases

N°	Indicateur	Domaine de virage
1	Bleu de bromophénol	2,8 – 4,6
2	Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6
3	Rouge de chlorophénol	4,8 – 6,4
4	Thymolphtaléïne	9,3 – 10,5
5	Phénolphtaléïne	8,0 – 9,8

Potentiels standard d'oxydoréduction de quelques couples

Couple	noms	E° (V)
Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	ions dichromate/ions chrome(III)	1,33
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	ions fer(III)/ions fer(II)	0,77
Zn ²⁺ /Zn	ions zinc(II)/zinc métal	-0,76
Cu ²⁺ /Cu	ions cuivre(II)/cuivre métal	0,334
Pb ²⁺ /Pb	ions plomb(II)/plomb métal	-0,13
H ₃ O ⁺ /H ₂	ions oxonium/dihydrogène	

On prendra la valeur approchée de $\frac{RT}{F} \times \ln(10) = 0,06$ V à 25°C.

Masses molaires atomiques (g/mol) : Cl : 35,45 ; Ag : 107,87

I – Questions de cours (14 points)

Acide-base (4 pts)

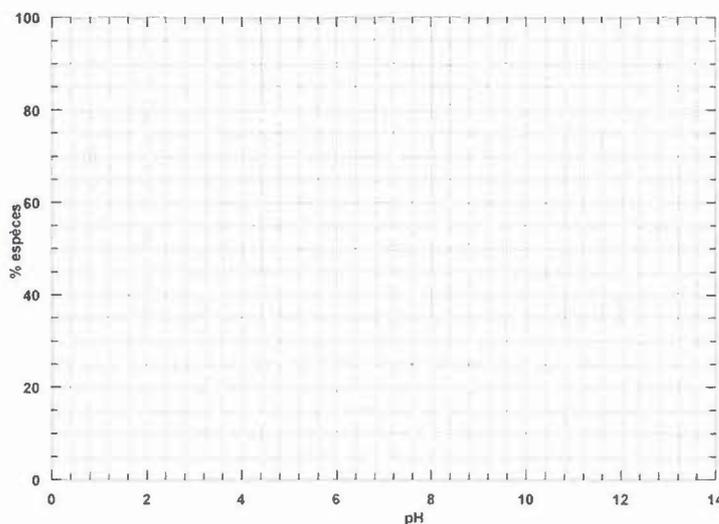
1) Parmi les couples acide-bases donnés dans le premier tableau de la page 1 quel est celui dont l'acide est le plus fort ? Justifier.

1	
---	--

2) Quelles sont les propriétés acido-basiques de l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- ?

1	
---	--

3) Tracer, sur le graphe ci-dessous, les courbes donnant les pourcentages des espèces HCO_3^- , CO_3^{2-} et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ en fonction du pH. Donner quelques détails en précisant les pourcentages pour certaines valeurs du pH bien choisies.



2	
---	--

Oxydoréduction (6 pts)

4) À une solution d'ions Fe^{2+} on ajoute une solution contenant des ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Les potentiels des couples mis en jeu sont donnés à la page 1.

a) Écrire l'équation de la réaction entre les ions fer(II) et les ions dichromate en milieu acide.

3	
---	--

b) Déterminer le potentiel pris par une électrode de platine plongeant dans la solution étudiée (pH fixé, pH = 1) à un moment où les concentrations des espèces sont (à l'équilibre) :

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0,02 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{2+}] = 0,06 \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{Fe}^{3+}] = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}.$$

1	
---	--

5) Indiquer si les métaux cuivre et zinc peuvent être attaqués par une solution d'acide chlorhydrique (contenant des ions H_3O^+). Le cas échéant, écrire l'équation de la réaction correspondante.

2	
---	--

Équilibres de précipitation (4 pts)

6) Le chlorure d'argent est un sel ionique peu soluble. On donne $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$.

a) Calculer la solubilité molaire (en mol.L^{-1}) s_1 du chlorure d'argent dans l'eau pure.

2	
---	--

b) En déduire la solubilité massique (en mg.L^{-1}) du chlorure d'argent dans l'eau pure.

0,5	
-----	--

c) Calculer la solubilité molaire du chlorure d'argent s_2 dans une solution de chlorure de sodium de concentration introduite $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1,5	
-----	--

II – Titrage de l'ammoniac (6 points)

On prépare une solution d'ammoniac contenant 0,20 mmol de NH_3 (pKa du couple donné en page 1).

1) On ajoute à cette solution $V = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. En faisant un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière des espèces acido-basiques majoritaires dans le mélange à l'équilibre. En déduire le pH de la solution.

2	
---	--

2) Équivalence

a) Donner une définition générale de l'équivalence d'un titrage.

1	
---	--

b) Quel serait le volume équivalent lors du titrage de cette solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$?

1	
---	--

3) Quel indicateur coloré, dans la liste donnée à la page 1, faudrait-il utiliser pour réaliser le titrage de cette solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique ? Illustrer par une figure montrant le saut de pH et le domaine de virage de l'indicateur coloré.

2	
---	--

Numéro d'anonymat :

Exercice n°1 : Thermochimie de la silice (SiO₂) (2 parties indépendantes)

Données à 298 K :	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Si (s)	0	18,8	20,0
SiO ₂ (s)	-911	41,8	44,5
O ₂ (g)	0	205,0	29,37

Enthalpie de liaison : $\Delta_f H^\circ(\text{Si}=\text{O}) = -796 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta_f H^\circ(\text{O}=\text{O}) = -498 \text{ kJ mol}^{-1}$

Enthalpie de sublimation du silicium : $\Delta_{sub} H^\circ(\text{Si}=\text{O}) = 399 \text{ kJ mol}^{-1}$

Partie 1 :

1) Pourquoi les enthalpies de formation du silicium et du dioxygène sont nulles ?

2) Ecrire la réaction de formation de la silice.

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

4) En déduire l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction de formation de la silice, 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 de formation de la silice à 498 K.

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

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

8) Quelle est l'influence d'un ajout de silice à volume et température constants sur le système à l'équilibre ? Justifier.

9) Quelle est l'influence d'un ajout d'un gaz inerte à volume et température constants sur le système à l'équilibre ? Justifier.

10) Quelle est l'influence d'un ajout d'un gaz inerte à pression et température constantes sur le système à l'équilibre ? Justifier.

Partie 2 :

1) A quel changement d'état correspond la sublimation ?

2) Etablir un cycle thermodynamique afin de déterminer l'enthalpie de sublimation de la silice.

3) Déterminer l'expression littérale et la valeur numérique de l'enthalpie de sublimation de la silice.

Exercice n°2 : détermination d'une énergie réticulaire

Données à 298,15 K, en kJ mol^{-1} :

enthalpie de sublimation de Ca : $\Delta_{sub}H^\circ_{298}(\text{Ca}) = 177,8$

enthalpie standard de formation du fluorure de calcium (s) : $\Delta_f H^\circ_{298} = -1214,6$

énergie de première et de deuxième ionisation : $E_{i1}(\text{Ca}) = 589,8$ et $E_{i2}(\text{Ca}) = 1145,4$

affinité électronique : $E_{ae}(\text{F}) = 329$

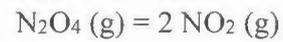
enthalpie de dissociation de F_2 : $D_{\text{F.F}} = 159$

1) Les numéros atomiques des éléments calcium et fluor sont respectivement 20 et 9. Déterminer leur structure électronique dans l'état fondamental et en déduire la nature des ions que forment ces deux éléments. Quelle est la formule du cristal ionique du fluorure de calcium ?

2) Déterminer l'énergie réticulaire du cristal de fluorure de calcium.

Exercice n°4 : Equilibre homogène

Pour l'équation bilan :



on connaît la constante d'équilibre thermodynamique K_T à 298 K qui vaut 0,16. Un récipient contenant 2 mol (N_2O_4) est porté à 298 K sous une pression de 1 bar. Lorsque l'équilibre est atteint :

1) Calculer le pourcentage de N_2O_4 dissocié.

2) Préciser la composition du système et calculer le volume qu'il occupe.



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 :

Juin 2014

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.

Partie 1. Thermodynamique chimique (10 points)

Exercice 1.

La production de méthane à partir de déchets biologiques peut s'effectuer dans de véritables digesteurs anaérobies. Les processus biologiques sont comparables à ceux se produisant naturellement dans les marais ou les intestins de certains animaux (termites, ...). Après une première phase de dégradation des composés organiques, on obtient essentiellement de l'acide acétique ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})}$), du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et du $\text{H}_{2(\text{g})}$. La dernière étape, dite de méthanogenèse, peut-être de 2 types : hydrogénotrope et acétotrophe.

Dans le second cas, la réaction se déroulant est : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})} \longrightarrow \text{CH}_{4(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$

Données :

$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_{4(\text{g})}$ (-74,85) ; $\text{CO}_{2(\text{g})}$ (-393,51) ; $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})}$ (-487,13)

$C_p^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$: $\text{CH}_{4(\text{g})}$ (35,3) ; $\text{CO}_{2(\text{g})}$ (37,1) ; $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{liq})}$ (123,0)

1 - Déterminer la variation d'enthalpie de la réaction acétotrophe à 298 K ($\Delta_r H_{298}^\circ$).

1,5 pt

2 - Le processus de méthanogenèse se déroulant à 343 K, calculer les valeurs de $\Delta_r H_{343}^\circ$.

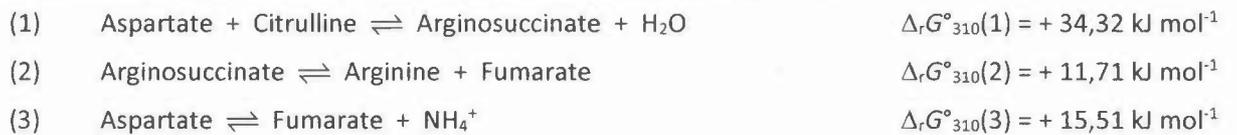
1,5 pt	
--------	--

3 - A laquelle de ces deux températures le processus est-il énergétiquement le plus favorable. Justifier.

0,5 pt	
--------	--

Exercice 2.

Les réactions suivantes ont lieu dans le foie des mammifères à 37°C et à pH=7,5.



1 - Calculer $\Delta_r G^\circ_{310}(4)$ à 37°C et pH=7,5 de l'hydrolyse de l'arginine en citrulline



2 pt	
------	--

2 - Déterminer la constante d'équilibre K_{310} .

1,5 pt	
--------	--

3 - A l'aide des résultats des questions 1 et/ou 2, conclure sur la spontanéité de la réaction (4) dans ces conditions expérimentales.

0,5 pt	
--------	--

4 - Etablir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction (4) dans les conditions expérimentales.

1pt	
-----	--

5 - Le quotient réactionnel (Q) augmente-t-il ou diminue-t-il si un excédent d'ions ammonium (NH_4^+) arrive au niveau du foie ?

0,5pt	
-------	--

6 - Grâce à la loi de déplacement des équilibres (Le Châtelier), en déduire dans quel sens va évoluer la réaction (4). Justifier.

1pt	
-----	--

Partie II . Acide-Base (5 points)

1- On dose un volume $V_a = 20 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume $V_e = 18 \text{ cm}^3$.

a. Ecrire l'équation de la réaction de titrage et calculer C_a , la concentration en acide lactique.

2 pt	
------	--

b. Calculer le pH à l'équivalence, en justifiant les approximations, sachant que le $\text{p}K_a$ de l'acide lactique est égal à 3,9.

3 pt	
------	--

Partie III. Oxydoréduction (5 points)

L'éthanol C_2H_5OH est oxydé en acide éthanoïque CH_3COOH par les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ qui sont réduits en ions Cr^{3+} .

- 1- Écrire la demi-équation électronique relative à chaque couple d'oxydoréduction et en déduire l'équation de la réaction entre ces deux couples.

2 pt	
------	--

- 2- Donner l'expression littérale, en fonction des concentrations des différentes espèces, de la constante d'équilibre de la réaction entre ces deux couples.

Puis, à l'aide de l'équation de Nernst, calculer la constante d'équilibre en fonction des potentiels standards et du nombre d'électrons échangés.

2 pt	
------	--

- 3- Une expérience montre que, à l'équivalence, tout l'éthanol contenu dans 5,0 mL du sang d'un automobiliste a été oxydé en acide éthanóique par $8 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions dichromate. Calculer la concentration massique ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) d'éthanol dans le sang de cet automobiliste. Question subsidiaire : l'automobiliste est-il en infraction ?

1 pt	
------	--

Données : potentiels standards E° (V / ENH) $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 0,04 ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$: 1,33
masse molaire atomique ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) O : 16,0 C : 12,0 H : 1,0