

CHIMIE

Semestre 2



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 : 07 Mai 2015

Durée : 1h30

Documents autorisés : non

Calculatrice autorisée oui non Type : non-programmable

Année universitaire 2014-2015

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.

Note : / 20

Partie I : Thermodynamique et réaction Redox (8 points)

Le soudage des rails de chemin de fer est classiquement réalisé par réaction d'aluminothermie. Un mélange d'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$) et d'aluminium ($\text{Al}(s)$) en proportions stœchiométriques est porté à haute température. Une chaleur intense est alors dégagée et du fer en fusion est coulé entre les deux rails. C'est la réaction dite "d'aluminothermie".

1- On donne les 2 couples redox suivant impliqués dans la réaction d'aluminothermie :

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}^\circ$ $E^\circ = -1,57 \text{ V/ENH}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ $E^\circ = -0,12 \text{ V/ENH}$

a) Déterminer le nombre d'oxydation de chaque élément des différents composés.

1 pt

b) Ecrire les demi-équations électroniques (en milieu acide) associées à chaque couple redox

1 pt

c) Préciser l'oxydant et le réducteur, dans la réaction d'aluminothermie résultante ci-dessous.



0,5 pt

2- Calculer la variation d'enthalpie standard ($\Delta_r H^\circ_{298}$) de la réaction d'aluminothermie. S'agit-il d'une réaction exothermique ou endothermique ? Justifier.

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

3- Calculer la variation d'entropie standard ($\Delta_r S^\circ_{298}$) de la réaction. Observe-t-on une augmentation ou une diminution de l'ordre du système au cours de la réaction ? Justifier.

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

4- Calculer la variation d'enthalpie libre standard ($\Delta_r G^\circ_{298}$) de la réaction. S'agit-il d'une réaction spontanée dans les conditions standard ? Justifier.

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

5- Si cette réaction est spontanée, à partir de quelle température ne le sera-t-elle plus ? Inversement, si la réaction est non spontanée, à partir de quelle température le deviendra-t-elle ? Conclusion.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

Données :

Dans leur état standard, le fer et l'aluminium se trouvent, respectivement, sous la forme $Fe_{(s)}$ et $Al_{(s)}$.

$$\Delta_r H^\circ_{298} (Fe_2O_3 (s)) = -824,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} (Al_2O_3 (s)) = -1675,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (Fe_2O_3 (s)) = 87,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (Al_2O_3 (s)) = 50,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (Fe (s)) = 27,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$S^\circ_{298} (Al (s)) = 28,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Partie II : Réactions Acide-Base (6,5 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.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

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

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

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

| | |
|-------|--|
| 2 pts | |
|-------|--|

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 ?

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

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.

a - Quel est le nombre de moles d'acide acétylsalicylique contenu dans ce comprimé ?

| | |
|---------|--|
| 0,25 pt | |
|---------|--|

b - Quelle est la quantité d'ion hydrogénocarbonate nécessaire pour réagir avec la totalité de l'acide acétylsalicylique contenu dans ce comprimé ?

| | |
|---------|--|
| 0,25 pt | |
|---------|--|

c - Quelle est la masse d'hydrogénocarbonate de sodium correspondant ?

| | |
|---------|--|
| 0,25 pt | |
|---------|--|

d - Comparer avec la masse $NaHCO_3$ effectivement contenue dans le comprimé et conclure.

| | |
|---------|--|
| 0,25 pt | |
|---------|--|

Données : $M_H = 1 \text{ g mol}^{-1}$, $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$, $M_O = 16 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{Na} = 23 \text{ g mol}^{-1}$.

Partie III : Dosage d'oxydoréduction et constante d'équilibre (5,5 points)

| Potentiels standards | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ | $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ |
|----------------------|---|------------------------------|
| E° (V / ENH) | 1,33 | -0,76 |

On réalise le dosage d'ions Zn^{2+} par l'ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

1. Ecrire la demi-réaction de réduction du chrome et l'expression littérale de son potentiel d'équilibre.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

2. Ecrire la demi-réaction d'oxydation du zinc et l'expression littérale de son potentiel d'équilibre.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

3. Ecrire l'équation bilan et l'expression littérale de sa constante d'équilibre.

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

4. A l'équivalence, écrire l'expression littérale reliant la constante d'équilibre aux deux potentiels standards. (démontrer)

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

5. Calculer la constante d'équilibre et conclure.

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

Numéro d'anonymat :

Exercice 1 : La lampe à carbure

Données : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g mol}^{-1}$

$M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$

Enthalpie standard de fusion de CaC_2 : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{CaC}_2) = 7,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

| | $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹) | | $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹) |
|--------------------------------|--|--|----------------------------------|--|--|
| $\text{CaC}_2(\text{s})$ | -59,8 | 62,7 | $\text{CO}_2(\text{g})$ | -393,5 | 37,1 |
| $\text{CO}(\text{g})$ | -110,5 | 29,1 | $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ | 227,4 | 44,0 |
| $\text{CaO}(\text{s})$ | -634,9 | 42,0 | $\text{O}_2(\text{g})$ | 0 | 29,4 |
| $\text{C}(\text{s})$ | 0 | 8,5 | $\text{N}_2(\text{g})$ | 0 | 29,1 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -241,8 | 33,6 | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | -285,8 | 75,3 |

D'un emploi courant dans les mines jusqu'à la deuxième guerre mondiale, la lampe à acétylène souvent appelée "lampe à carbure" n'est plus utilisée aujourd'hui que par les spéléologues. Son principe consiste à produire de l'éthyne gazeux C_2H_2 (encore couramment appelé acétylène) à partir du carbure de calcium CaC_2 solide. L'acétylène produit est alors enflammé à la sortie de la lampe et brûle dans l'air ; cette combustion génère de la lumière blanche.

Production du carbure de calcium

Le carbure de calcium est préparé par réaction de coke sur de la chaux vive très pure dans des fours électriques selon la réaction :



1) Pourquoi les enthalpies de formation du graphite, du diazote et du dioxygène sont-elles nulles ?

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

3) Dans les fours la température est de 2 000 K et le carbure de calcium est obtenu sous forme liquide. Calculer l'enthalpie standard de la réaction dans ces conditions (*On considérera que le carbure de calcium fond à 2 000 K*).

4) Déterminer l'énergie nécessaire pour former une tonne de carbure de calcium liquide à 2 000 K.

Production/combustion de l'éthylène

5) L'éthylène gazeux (C_2H_2) est produit à partir du carbure de calcium (CaC_2). On forme également du dihydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) ou "chaux éteinte". Ecrire la réaction (2) de production de l'éthylène impliquant le carbure de calcium, ainsi qu'un réactif liquide, simple, courant et facile à utiliser dans les grottes.

(2)

6) Expliquer l'intérêt de cette réaction pour les lampes à acétylène utilisées par exemple en spéléologie.

7) Ecrire la réaction (3) de combustion complète de l'éthylène en posant le coefficient stœchiométrique de l'éthylène égal à 1 (tous les réactifs sont à l'état gazeux).

(3)

8) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (3) à 298 K. Conclusion.

9) Le réservoir de la lampe d'un spéléologue contient un cristal de 154,2 g de CaC_2 . Quel volume d'acétylène peut-on alors former si la température de la grotte est de 7°C et la pression de 1 bar ?

10) Le réglage de la lampe est important pour avoir un débit suffisant d'acétylène et une combustion complète. L'utilisation de becs ayant un débit d'acétylène de 14 L h^{-1} suffit généralement pour avoir une combustion complète. Quelle est alors l'autonomie de la lampe ?

Exercice 2 : Allotropie du soufre

| Données à 298 K : | $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹) |
|-------------------|--|--|
| S(α) | 0 | 31,73 |
| S(β) | 0,30 | 32,55 |

Le soufre α (structure orthorhombique) et le soufre β (structure monoclinique) sont deux variétés allotropiques du soufre.

On étudie la transition allotropique décrite par l'équilibre :



1) Donner la relation générale entre l'énergie de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie.

Transformation à 298 K, sous 1 bar.

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

3) Déterminer l'entropie standard de la réaction à la température de 298 K.

4) Déterminer l'énergie de Gibbs standard de la réaction à la température de 298 K. Quelle est la phase allotropique stable à 298 K, sous 1 bar ?

5) Déterminer la constante thermodynamique K_T à la température de 298 K

Transformation sous 1 bar, à température variable.

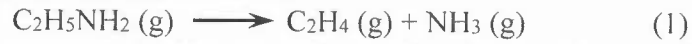
6) Quelle est la valeur de l'énergie de Gibbs à l'équilibre?

7) Déterminer la température d'inversion.

Numéro d'anonymat :

Exercice 3°: Décomposition de l'éthanamine

On étudie la décomposition de l'éthanamine suivant la réaction :



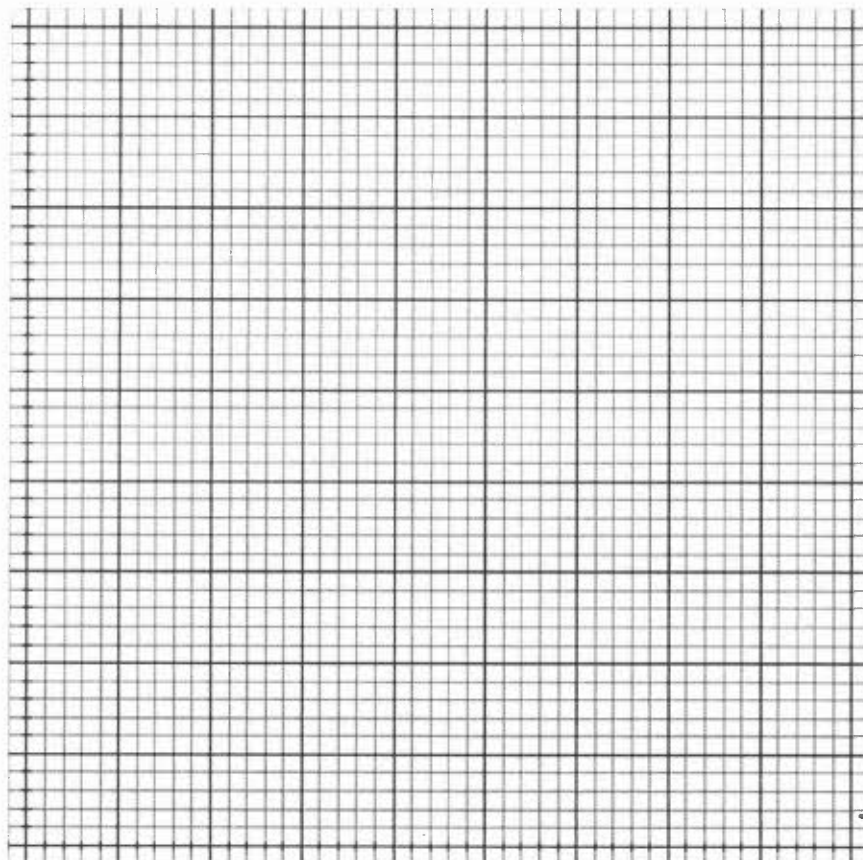
Cette réaction est suivie à 500°C par la mesure de la pression totale au sein d'un réacteur de volume constant. On a obtenu les résultats suivants :

| | | | | | | |
|-----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| t (min) | 0 | 2 | 4 | 8 | 20 | 30 |
| p (bar) | $7,24 \cdot 10^{-2}$ | $8,42 \cdot 10^{-2}$ | $9,47 \cdot 10^{-2}$ | $1,10 \cdot 10^{-1}$ | $1,34 \cdot 10^{-1}$ | $1,41 \cdot 10^{-1}$ |
| | | | | | | |

1) Donner l'expression de la loi d'évolution de la quantité de matière en éthylamine en fonction du temps, dans l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1. On note k , la constante de vitesse de la réaction.

2) A l'aide d'un tableau d'avancement de la réaction, en déduire la relation suivante liant la pression totale et le temps, sachant que p_0 représente la pression initiale : $\ln\left(\frac{2p_0 - p}{p_0}\right) = -kt$.

3) Vérifier graphiquement que les données expérimentales confirment l'ordre 1 et déterminer k , la constante de vitesse de la réaction.



4) Calculer le temps de demi-réaction. Que devient ce temps de demi-réaction si on double la quantité initiale d'éthanamine ?



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

12 mai 2015

1h30

Aucun

oui non

Type : non programmable

Année universitaire 2014-2015

Semestre 1 2

Session 1 2

Numéro d'anonymat :

Note :

Toutes les réponses seront données sur cette feuille dans les emplacements qui suivent immédiatement les questions.

I - Étude acido-basique d'un comprimé effervescent de vitamine C (6,5 points)

Un complément en vitamine C, ou acide ascorbique que l'on notera HA, peut-être apporté sous la forme de comprimés effervescents. On se propose d'étudier les réactions acido-basiques qui interviennent lors de la mise en solution d'un comprimé dans l'eau.

Données : masse molaire de l'acide ascorbique : 176 g/mol ; $pK_a(\text{HA}/\text{A}^-) = 4,1$; $pK_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

1- On considère un premier type de comprimé ne contenant que l'acide ascorbique. La masse d'acide dans ce comprimé vaut 200 mg. On dissout ce comprimé dans 50 mL d'eau.

a) Calculer la concentration molaire introduite en acide dans la solution obtenue.

0,5 pt

b) Calculer le pH de cette solution. On attend une démonstration complète.

1,5 pt

2- Le comprimé effervescent, quant à lui, contient 3,0 mmol ($1 \text{ mmol} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) d'acide ascorbique et 15,0 mmol d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) qui donne des ions Na^+ et HCO_3^- en solution.

a) Quelle est la réaction qui se produit une fois l'acide ascorbique et l'hydrogénocarbonate de sodium en solution ?

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

b) Écrire l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des constantes d'acidités des couples acide-bases qui interviennent. Calculer la valeur numérique de cette constante.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

Dans la suite, on supposera que cette réaction est totale.

c) Faire un tableau d'avancement et déterminer l'avancement (en mol) de cette réaction à l'état final.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

d) Déterminer la concentration des espèces acido-basiques majoritaires à l'état final sachant que la solution dans laquelle le comprimé a été dissout a un volume de 50 mL.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

e) Sachant que, dans les conditions d'utilisation de ce comprimé, la solubilité du dioxyde de carbone est de $0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, justifier le dégagement gazeux observé lors de la dissolution du comprimé effervescent.

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

f) En analysant les espèces acido-basiques présentes dans la solution obtenue après dissolution du comprimé donner une valeur approchée du pH de la solution.

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

II - Précipitation sélective d'hydroxydes métalliques (4 points)

Données : $pK_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 10,7$; $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,0$.

Masse molaire de $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 41,3 \text{ g/mol}$.

1- Étude de l'hydroxyde de magnésium

a) Calculer la solubilité molaire de ce composé dans l'eau pure et déterminer le pH de la solution saturée.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) Discuter qualitativement de l'évolution de la solubilité de l'hydroxyde de magnésium, si on diminue le pH de la solution (en ajoutant des ions H_3O^+ , par exemple). On s'appuiera sur la notion de déplacement d'équilibre.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

c) On introduit une masse $m = 2 \text{ mg}$ d'hydroxyde de magnésium dans 500 mL d'eau pure. Déterminer si le solide se dissout totalement ou non.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

2- Étude du mélange de deux hydroxydes

On dispose d'une solution contenant des ions Mg^{2+} , en concentration introduite $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, et des ions Al^{3+} , en concentration introduite $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH du mélange est alors amené à une valeur de 5, sans variation de volume.

a) Montrer que seul l'hydroxyde d'aluminium précipite.

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

b) Calculer la concentration résiduelle en ions Al^{3+} .

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

III - Synthèse du dioxyde de chlore par réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse (4,5 points)

Données :

Potentiels standard d'oxydoréduction: $E_1^\circ(ClO_3^-/ClO_2) = 1,17 \text{ V}$; $E_2^\circ(CO_2/CH_3OH) = 0,03 \text{ V}$

Le dioxyde de chlore (ClO_2) est utilisé comme désinfectant dans le traitement des eaux usées mais également dans les eaux de piscine. Une des voies de synthèse possible du dioxyde de chlore en solution aqueuse est la réaction d'oxydoréduction entre le méthanol (CH_3OH) et l'ion chlorate (ClO_3^-).

1- Déterminer le nombre d'oxydation des éléments carbone et chlore dans les espèces suivantes :

CH_3OH , CO_2 , ClO_3^- et ClO_2

On précise que l'élément oxygène est dans son état d'oxydation habituel dans toutes ces espèces.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

2- Ces espèces chimiques participent aux couples ClO_3^-/ClO_2 et CO_2/CH_3OH .

a) Écrire les deux demi-équations redox correspondant à ces couples.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) En déduire la réaction d'oxydoréduction globale entre le méthanol et l'ion chlorate en indiquant quelle espèce agit comme oxydant et quelle espèce agit comme réducteur.

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

3- Montrer que cette réaction de synthèse est quantitative en calculant la constante d'équilibre.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

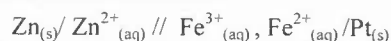
IV – Étude d'une pile (5 points)

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

Constantes de formation successives des complexes entre le zinc et l'ammoniac :

$K_{f1} = 10^{2,27}$, $K_{f2} = 10^{2,34}$, $K_{f3} = 10^{2,40}$ et $K_{f4} = 10^{2,05}$.

On considère la pile décrite selon la notation habituelle :

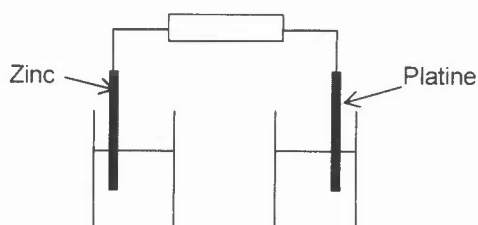


Concentrations des cations (mol.L^{-1}) : 0,1 0,1 0,01

1- Écrire les demi-équations redox qui interviennent dans cette pile ; calculer le potentiel de chaque demi-pile et en déduire la polarité des électrodes ainsi que la force électromotrice de la pile.

| | |
|------|--|
| 2 pt | |
|------|--|

2- Compléter le schéma de la pile. En particulier, on indiquera les espèces dans chaque compartiment ainsi que le sens de déplacement des électrons et du courant lorsque la pile débite du courant. Identifier la cathode et l'anode en justifiant l'attribution de ces noms aux électrodes.



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

3- Dans le compartiment de gauche, on ajoute une solution d'ammoniac (NH_3). Il se forme le complexe tétraamminezinc(II) comportant 4 molécules d'ammoniac.

a) Écrire l'équation de la réaction de formation globale de ce complexe et déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) Discuter qualitativement l'évolution de la force électromotrice de la pile à la suite de la formation de ce complexe.

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

Session 2

Rattrapages



UNIVERSITÉ DE NANTES

Semestre 1 2Session 1 2

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

Code de l'U.E. : X2C0010

U.F.R. des Sciences et des Techniques

Date de l'examen : juin 2015

Durée : 1h30

S.E.V.E. Bureau des Examens

Documents autorisés : Aucun

Calculatrice autorisée oui non Type : non programmable

Numéro d'anonymat :

Note :

Toutes les réponses seront données sur cette feuille dans les emplacements qui suivent immédiatement les questions.

I – Questions de cours. (5 points)

Indiquer de quelle nature sont les réactions suivantes (en cochant la ou les case(s) correspondante(s)). Une réaction peut combiner plusieurs types d'équilibre en solution aqueuse. Les réponses seront succinctement justifiées (le cas échéant, indiquer les couples mis en jeu).

| | Réaction | acide-base | complexation | précipitation | oxydoréduction |
|---|--|------------|--------------|---------------|----------------|
| 1 | $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ | | | | |
| 2 | $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ | | | | |
| 3 | $2\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{2(s)} + 2\text{NH}_4^+$ | | | | |
| 4 | $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{H}_3\text{O}^+$ | | | | |
| 5 | $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{PbSO}_{4(s)}$ | | | | |

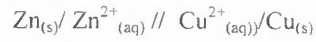
Justifications :

| | |
|---|--|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |

5 pt

II – Étude d'une pile. (9 points)

On considère la pile Daniell décrite selon la notation habituelle :



Concentrations des cations (mol.L) : 0,1 0,01

Volumes des solutions (mL) 100 100

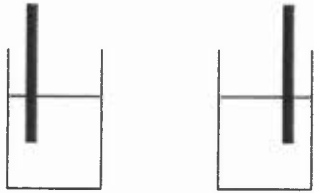
Données : $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $RT/F \times \ln(x) = 0,06 \times \log(x)$ V à 298 K

$M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$; $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g/mol}$

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

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

2- Compléter le schéma de la pile dans une situation où elle débite du courant. En particulier, on indiquera les espèces dans chaque compartiment ainsi que le sens de déplacement des électrons et du courant. Identifier la cathode et l'anode en justifiant l'attribution de ces noms aux électrodes.



| | |
|------|--|
| 2 pt | |
|------|--|

3- On s'intéresse à la réaction globale qui traduit le fonctionnement de la pile lorsqu'elle débite du courant.

a) Écrire l'équation de cette réaction et calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) Calculer la variation de masse des 2 électrodes métalliques (cuivre et zinc) entre la situation initiale et celle lorsque la pile est usée (f.e.m. = 0V) en supposant que les métaux sont en excès.

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

3- Dans le compartiment de droite (Cu^{2+}/Cu), on ajoute une base forte sans effet notable de dilution jusqu'à obtenir un pH égal à 10,0. Il se forme un précipité, l'hydroxyde de cuivre.

a) Écrire l'équation de la réaction qui se produit dans ce compartiment.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) La nouvelle valeur de la f.e.m. de la pile permet de déduire que le potentiel de cette électrode Cu^{2+}/Cu vaut $-0,01\text{V}$. Déterminer la valeur du produit de solubilité et le $\text{p}K_s$ de l'hydroxyde formé.

| | |
|------|--|
| 2 pt | |
|------|--|

III – Titrage d'un diacide (6 points)

La figure de la page suivante donne la simulation du titrage de 10,0 mL d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , diacide) par une solution de soude (Na^+, OH^- , monobase forte) de concentration $c_b = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a représenté aussi les courbes de distribution des espèces issues de l'acide sulfurique.

1- Quelle est la nature acido-basique de l'ion hydrogénosulfate HSO_4^- ?

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

2- Distribution des différentes espèces.

a) À partir des % des espèces présentes dans la solution avant le début du titrage ($V = 0 \text{ mL}$), montrer que la première acidité de l'acide sulfurique est forte.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

b) Pour calculer le pH de la solution initiale avant le début du dosage, on ne peut pas négliger la seconde acidité de l'acide sulfurique : justifier pourquoi. On ne demande pas de faire le calcul du pH.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

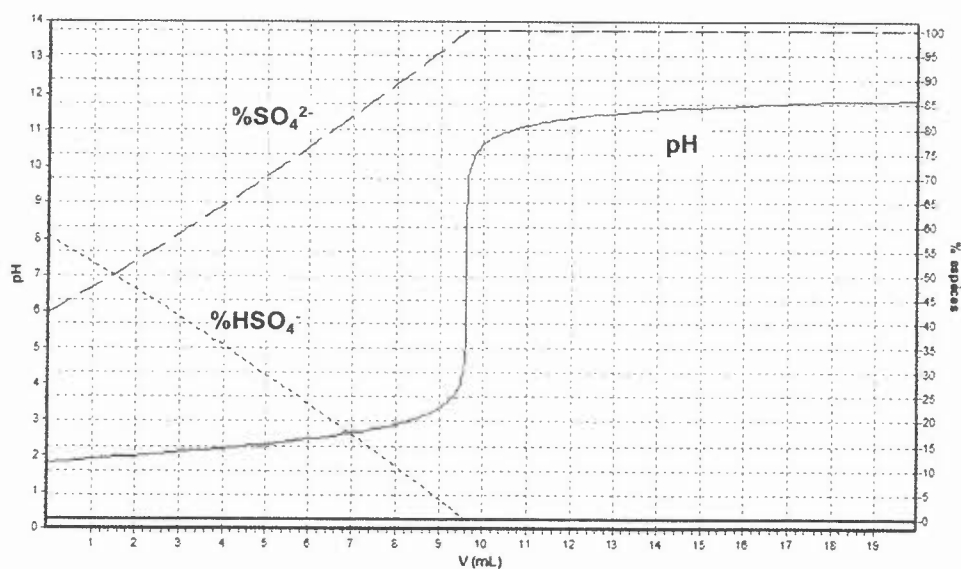
c) Trouver de manière graphique le pK_a pour le second couple de l'acide sulfurique ($\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$). Expliquer le principe de la démarche sans se limiter à la description de la construction graphique.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

3) Étude de l'équivalence du titrage (saut de pH)

Écrire l'équation de la réaction globale de titrage de H_2SO_4 et déterminer la concentration de la solution d'acide sulfurique qui est titrée.

| | |
|------|--|
| 2 pt | |
|------|--|





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

Juin 2015

1h30

Non

oui non

Type : non programmable

Année universitaire 2014-2015

Semestre 1 2

Session 1 2

Numéro d'anonymat :

Le Mercure et ses dérivés

Le mercure est un métal, liquide, argenté et brillant. Sous ses formes organométalliques (notamment méthylmercure et diméthylmercure), de sels (calomel, cinabre, etc.), mais également sous sa forme élémentaire en elle-même, il est un puissant neurotoxique et reprotoxique. L'empoisonnement au mercure est appelé «hydrargisme».

Le mercure organique se concentre surtout dans la chaîne alimentaire aquatique. C'est pourquoi, la consommation de certaines espèces de poissons prédateurs (thon, marlin, espadon, requin, raie ...) représente une source importante d'exposition et de risque pour l'homme.

On soupçonne également le mercure d'être une des causes de la maladie d'Alzheimer, du syndrome de fatigue chronique, de la fibromyalgie et d'autres maladies chroniques,

Exercice n°1 : Le Mercure organique

| Données à 298 K : | Hg(l) | Na(s) | CH ₃ I(l) | NaI(s) | Hg(CH ₃) ₂ (l) | Hg(CH ₃) ₂ (g) |
|--|-------|-------|----------------------|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | 0 | 0 | -14,1 | -288 | 59,8 | 94,4 |
| S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹) | 76,0 | 51,4 | 163,2 | 91,0 | 209 | 306 |

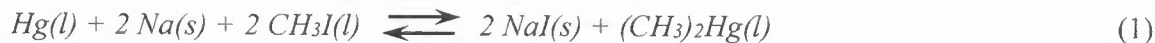
Enthalpie standard de changement d'état :

Vaporisation $\Delta_{vap} H^\circ$ (Hg) = 59 kJ mol⁻¹

Sublimation $\Delta_{sub} H^\circ$ (C) = 718 kJ mol⁻¹

Enthalpie de liaison : $\Delta_f H$ (C-H) = -414 kJ mol⁻¹ $\Delta_f H$ (H-H) = -432 kJ mol⁻¹

En laboratoire, il est possible de synthétiser le diméthylmercure à partir du mercure métallique par la réaction suivante :



On considère que les liquides sont miscibles et que les solides ne le sont pas.

1) Pourquoi les enthalpies de formation du mercure liquide et du sodium solide sont-elles nulles ?

- 2) Définir la variance et donner la formule permettant son calcul dans le cas général.

- 3) Calculer la variance dans le cas de la réaction (1).

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

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

- 6) En déduire l'énergie de Gibbs standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

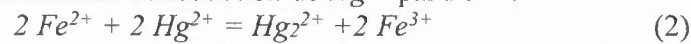
- 7) Déterminer la constante d'équilibre thermodynamique K_T de la réaction (1) à 298 K. Conclusion.

- 8) Quelle est l'influence d'une augmentation de la température à volume et pression constants sur le système à l'équilibre ? Justifier.
- 9) Quelle est l'influence d'un ajout de sodium solide à volume et température constants sur le système à l'équilibre ? Justifier.
- 10) A quel changement d'état correspond la sublimation ?
- 11) A quel changement d'état correspond la vaporisation ?
- 12) -a) Ecrire la réaction de formation du diméthylmercure gazeux : $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}(\text{g})$

-b) A partir de la réaction précédente et en expliquant votre démarche, déterminer l'enthalpie de liaison entre le carbone et le mercure $\Delta_f H(C-Hg)$.

Exercice 2 : Réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+}

On étudie la cinétique de la réaction de réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} :



On supposera que la loi de vitesse est de la forme $v=k [Fe^{2+}]^p [Hg^{2+}]^q$, avec $(p+q)=n$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[Fe^{2+}]_0$ et $[Hg^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants :

Expérience n°1 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[Hg^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

| | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|----------|
| t (s) | 0 | 1 | 2 | 3 | ∞ |
| $[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$ | 1 | 0,50 | 0,33 | 0,25 | 0 |
| | | | | | |

Expérience n°2 : $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[Hg^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

| | | | | | |
|-------------------------|---|------|------|------|----------|
| t (s) | 0 | 1 | 2 | 4 | ∞ |
| $[Hg^{2+}]/[Hg^{2+}]_0$ | 1 | 0,66 | 0,45 | 0,20 | 0 |
| | | | | | |

1) Etablir un tableau d'avancement de la réaction de réduction.

- 2) En déduire l'équation différentielle vérifiée par $[Hg^{2+}]$ de la vitesse volumique de la réaction.

- 3) Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 = [Hg^{2+}]_0$ dans la première expérience et en déduire l'équation différentielle vérifiée par $[Hg^{2+}]$ de la vitesse volumique de la réaction dans cette expérience.

- 4) En supposant un ordre 2, intégrer la loi de vitesse obtenue dans la première expérience.

- 5) Vérifier que les données expérimentales de la première expérience sont en accord avec l'ordre 2 et déterminer k , la constante de vitesse de la réaction.

- 6) Expliquer l'intérêt du choix $[Fe^{2+}]_0 \gg [Hg^{2+}]_0$ dans la deuxième expérience et en déduire l'équation différentielle vérifiée par $[Hg^{2+}]$ de la vitesse volumique de la réaction dans cette expérience. On introduira une constante k' et on indiquera le nom attribué généralement à cette méthode d'étude cinétique.
- 7) En supposant un ordre 1, intégrer la loi de vitesse obtenue dans la deuxième expérience.
- 8) Vérifier que les données expérimentales de la deuxième expérience sont en accord avec l'ordre 1 et déterminer k' , la constante apparente de vitesse de la réaction.

UNIVERSITÉ DE NANTES

Nom de l'U.E. :

Chimie Générale

 U.F.R. des Sciences et des
Techniques

Code de l'U.E. :

X2C0040

S.E.V.E. Bureau des Examens

Date de l'examen :

Juin 2015

Durée :

1h30

Documents autorisés :

non

Calculatrice autorisée

 oui non

Type : non-programmable

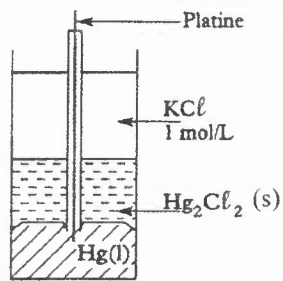
Numéro d'anonymat :

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 I. Oxydoréduction (5 points)

On considère l'électrode de référence au calomel suivante, à 25°C :

Électrode au colomel (ECS)
schématisée



1 - Ecrire la demi-équation électronique associée au couple $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$. Noter que Hg_2Cl_2 est solide et Hg est liquide.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

2 - Donner l'expression littérale permettant le calcul du potentiel d'équilibre de Nernst.

Pourquoi la concentration en chlorure doit-elle être imposée pour cette électrode de référence ?

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

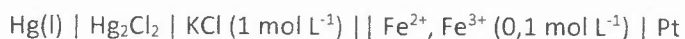
3 - Calculer le potentiel d'équilibre de cette électrode de référence.

Données : $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,282 \text{ V vs. ENH}$; $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

4 - On plonge une lame de platine dans une solution de fer (+II) et fer (+III) de concentration molaire identique égale à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Cette solution est connectée à l'électrode au calomel par un pont ionique.

On obtient alors une pile résumée ainsi :



A partir des demi-équations électroniques de chacun des couples, écrire la réaction chimique globale de la pile.

On place un voltmètre entre les deux pôles de la pile. En utilisant les potentiels de Nernst de chacun des couples, calculer la valeur lue sur le voltmètre (on néglige la ddp de jonction).

Donnée : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,770 \text{ V vs. ENH}$.

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

Partie II . Acide-Base : Solution tampon (5 points)

1 - Soit une solution d'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ de concentration $C_a = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ et de volume $V = 50 \text{ mL}$.

Ecrire la réaction de dissociation de l'acide lactique dans l'eau et calculer le pH de cette solution en justifiant les approximations, sachant que le $\text{p}K_a$ de l'acide lactique est égal à 3,9.

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

2 - Une masse m de lactate de sodium est ajoutée, sans dilution, à cette solution. $m = 56 \text{ mg}$. Calculer la concentration introduite C_b en ion lactate sachant que la masse molaire du lactate de sodium est : $M = 112 \text{ g mol}^{-1}$.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

3 - Calculer le nouveau pH.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

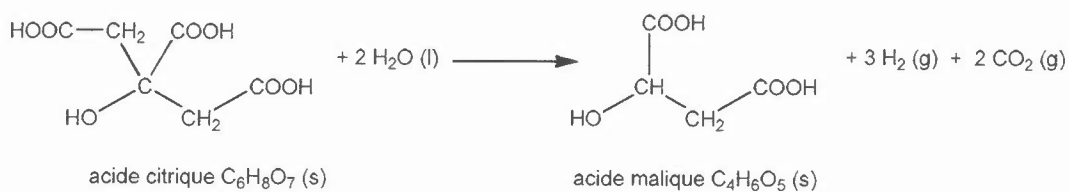
4 - 1.10^{-4} moles d'acide nitrique (HNO_3) sont ajoutées, sans dilution, à la solution obtenue à la question 2-. Calculer le nouveau pH et conclure en évaluant le pouvoir tampon de la solution.

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

Partie III. Thermodynamique chimique (10 points)

Exercice 1. (4 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 :



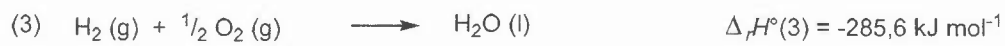
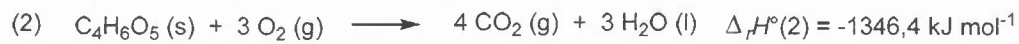
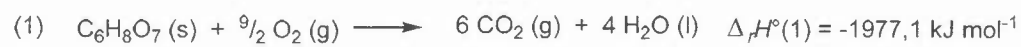
1 - Comment peut-on déterminer si cette réaction chimique est endothermique ou exothermique ?

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

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

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

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 :



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

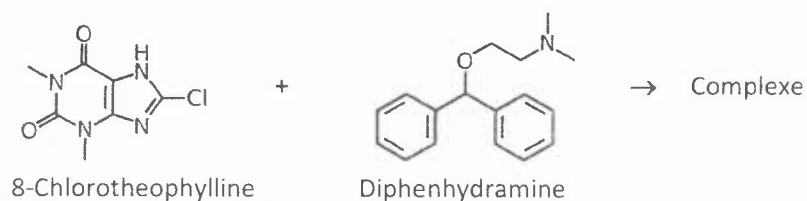
| | |
|--------|--|
| 0,5 pt | |
|--------|--|

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.

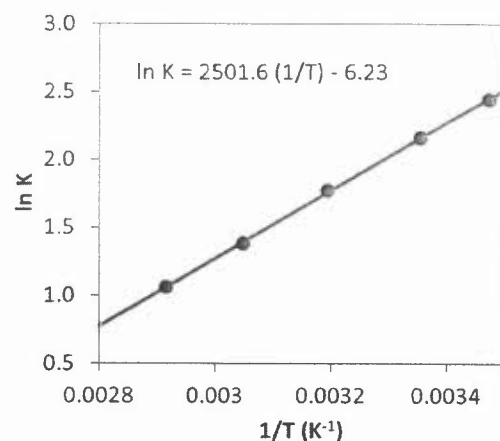
| | |
|---------|--|
| 2,5 pts | |
|---------|--|

Exercice 2. (6 points)

La 8-chlorotheophylline est un stimulant de la classe chimique des xanthines, présentant des effets physiologiques similaires à la caféine. Sous sa forme médicamenteuse, elle est généralement associée à un antihistaminique, la diphenhydramine. En solution aqueuse, un complexe non-covalent entre ces deux espèces est formé, conduisant à un équilibre entre les deux molécules dissociées et le complexe, dont la valeur de la constante en fonction de la température est précisée dans le tableau ci-dessous.



| t (°C) | K |
|--------|------|
| 15 | 11.6 |
| 25 | 8.7 |
| 40 | 5.9 |
| 55 | 3.6 |
| 70 | 2.5 |



- 1 - La réaction de complexation est-elle spontanée dans les conditions de température étudiées ? Justifier.

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

- 2 - Exprimer la variation d'enthalpie libre ΔG°_T de cette réaction de complexation à partir de la variation d'enthalpie et de la variation d'entropie.

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

- 3 - Exprimer la variation d'enthalpie libre ΔG°_T de cette réaction de complexation à partir de la constante d'équilibre K_{298} .

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

4 - En déduire que la relation de van't Hoff s'exprime $\ln K_f = \frac{-\Delta_r H_T^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^0}{R}$

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

5 - Considérant le graphique ci-dessous, déterminer les valeurs de la variation d'enthalpie et d'entropie de complexation des deux composés. Justifier le signe de la variation d'entropie.

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

6 - Qu'est-ce que l'approximation d'Ellingham ? Comment peut-on justifier, à partir de ce graphique, qu'elle est valide ?

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|

7 - Estimer la température d'inversion de spontanéité de la réaction.

| | |
|------|--|
| 1 pt | |
|------|--|