

TD physique 4 Révisions chimie

Exercice 1

Le plomb ($M = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique de paramètre de maille $a = 495\text{pm}$. On mesure une masse volumique de $\rho = 11,34 \text{ g.cm}^{-3}$.

1. Déterminer le type de maille (cfc ou cc) dans laquelle le plomb cristallise. Quelle est la coordinence du plomb ?
2. Calculer le rayon atomique r_{at} du plomb.
3. Donner la position et calculer l'habitabilité des sites interstitiels.

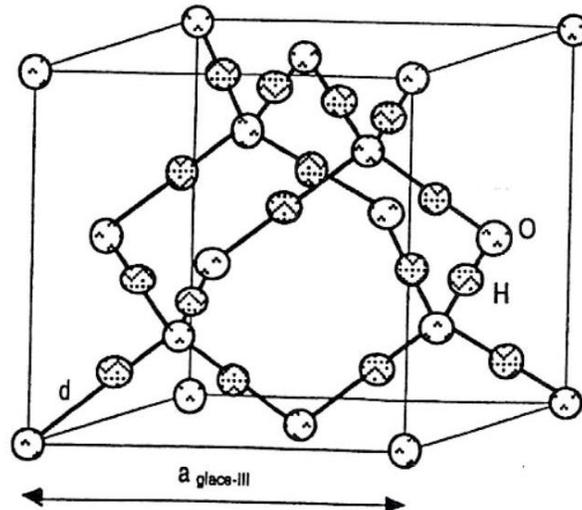
Exercice 2

La structure du chlorure de cuivre (I) est de type ZnS (réseau hôte cfc et occupation de $1\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques).

1. Dessiner la maille correspondante et déterminer le nombre de motifs par maille, la coordinence de l'anion et du cation.
2. Les rayons ioniques du cation et de l'anion valent respectivement 96 et 181pm. Calculer le paramètre de maille, la compacité et la masse volumique.

Exercice 3

Il existe plusieurs variétés allotropiques de la glace (11 connues). Une seule, appelée glace III, présente une symétrie cubique. La maille élémentaire est représentée ci dessous.



- 1) Décrire le réseau formé par les atomes d'oxygène
- 2) Compter le nombre d'atomes O et H par maille. Est-ce cohérent avec la formule de l'eau ?
- 3) Combien un atome O a-t-il de plus proches voisins ? Un atome H ?
- 4) Les atomes H ne sont pas exactement au milieu de deux atomes O : L'une des liaisons a une longueur de 100pm et l'autre 176pm. Expliquer pourquoi un atome H peut former deux liaisons et attribuer à chaque longueur la nature de la liaison.

Exercice 4

Soit la réaction $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ à température et volume fixés. La réaction est du premier ordre et tous les composés sont en phase gazeuse (On pourra les assimiler à des gaz parfaits).

Le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 1550$ s.

- 1) Etablir la relation entre la constante de vitesse et le temps de $1\frac{1}{2}$ réaction. En déduire la constante de vitesse k .
- 2) Sachant que la pression totale en fin de réaction est de 1200 mmHg, calculer la pression totale à $t = 460$ s.

Exercice 5

1. Les ions Ce^{4+} réagissent en solution acide avec H_2O_2 pour donner Ce^{3+} et O_2 . Pour des concentrations initiales de $9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$ en Ce^{4+} et de $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^{-1}$ en H_2O_2 , la concentration en eau oxygénée évolue au cours du temps de la manière suivante :

temps en ms	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	6,23	4,84	3,76	3,2	2,6	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Montrer que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 apparent et évaluer la constante de vitesse.

2. La constante de vitesse d'une réaction de décarboxylation varie avec la température de la manière suivante :

température en $^{\circ}\text{C}$	20,07	36,87	50,03
k en 10^{-5} s^{-1}	1,8	13,1	43,0

Evaluer les paramètres d'Arrhénius E_a et A ainsi que la constante de vitesse à 70°C .

Exercice 6

On dissout 0,1 mol d'ammoniac dans 200 mL d'eau.

- 1) Calculer le pH de la solution
- 2) On ajoute 0,05 mol de HCl. Déterminer le pH.

Exercice 7

Le sulfure de plomb PbS est un composé peu soluble dans l'eau : son pK_s vaut 26,6.

Par ailleurs, H_2S est un diacide et ses pK_a valent respectivement 7 et 12,7 .

- 1) Ecrire les équilibres en solution aqueuse correspondant aux constantes mentionnées ci-dessus.
- 2) Etablir le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de H_2S en fonction du pH.
- 3) Calculer la solubilité du sulfure de plomb à $\text{H} = 14$.
- 4) Ecrire la réaction de dissolution du sulfure de plomb dans une solution tamponnée de $\text{pH} = 9$. En déduire la solubilité du sulfure de plomb à ce pH.
- 5) Même question pour $\text{pH} = 1$.

Exercice 8

Pourquoi le fer est-il attaqué par l'acide chlorhydrique et pas le cuivre ? Pourquoi le cuivre est-il tout de même attaqué par l'acide nitrique ?

Exercice 9

On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium de concentration $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$

- 1) Ecrire l'équation bilan de l'équation qui se produit et calculer sa constante d'équilibre.
- 2) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
- 3) Données : $E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$

Exercice 10

On constitue la pile suivante à 25°C :

- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique de $c_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle on verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de telle sorte qu'un précipité apparaisse. On pourra négliger les variations de volume.

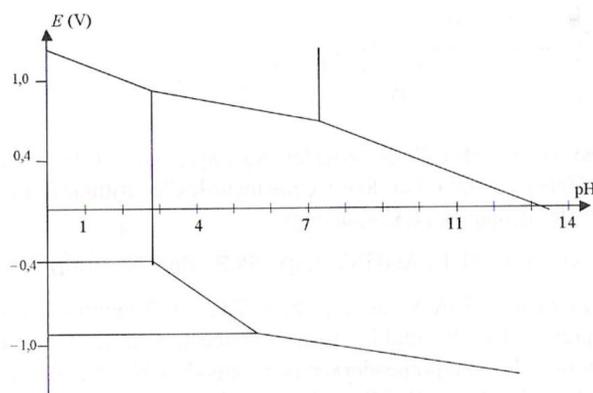
On mesure la fém de cette pile avec un voltmètre : $U_{AB} = 0,48 \text{ V}$.

- 1) En notant K_s le produit de solubilité du chlorure d'argent, exprimer la fém de la pile en fonction de pK_s , c_1 et c_2 .
- 2) En déduire la valeur de K_s .

Exercice 11

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du chrome à 25°C, pour une concentration en espèces dissoutes de mol/L. Les espèces qui figurent dans ce diagramme sont $\text{Cr}_{(s)}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$; $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ et $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$.

1. Donner le nombre d'oxydation du chrome dans chacune de ces espèces
2. Placer ces différentes espèces dans le diagramme
3. On donne $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$. Déterminer l'équation de la "frontière" entre ces deux espèces
4. Superposer à ce diagramme celui de l'eau (on prendra l'activité de O_2 et H_2 égale à 1). On donne $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
5. Commenter la stabilité dans l'eau des différentes espèces ci-dessus



Exercice 12

Pour le diagramme potentiel-pH du chlore, On prend en compte trois degrés d'oxydation : + I, 0 et -I. Les espèces correspondantes sont HClO , Cl_2 et Cl^- .

Par ailleurs, HClO est un acide faible de $\text{pK}_a = 7,3$

Le diagramme (pas à l'échelle) est représenté ci-dessous.

La concentration de tracé est $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (la concentration en espèce chlorée majoritaire dissoute vaut $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sur toutes les frontières). La pression en Cl_2 de tracé vaut 1 bar.

Données : $E^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}_2(\text{g})) = 1,63 \text{ V}$ et $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$.

- 1) Placer, en justifiant, les différentes espèces sur le diagramme. Justifier la frontière verticale et donner la valeur de pH correspondante.
- 2) Calculer $E^\circ(\text{HClO}/\text{Cl}^-)$.
- 3) Déterminer les équations des frontières entre les domaines (1) et (2); puis (2) et (3).
- 4) Déterminer les équations des frontières entre les domaines (1) et (3); puis (3) et (4).
- 5) Ecrire la réaction de dismutation de dichlore et justifier le fait qu'elle est favorisée pour $\text{pH} > 2,5$ (avec $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en comparant les potentiels des couples mis en jeu.

