

Chimie 1 : Molécules et solvants :

Exercice 1 : Déterminer le nombre d'électrons de valence d'un atome

- Q.1** Déterminer la configuration électronique dans l'état fondamental et le nombre d'électrons de valence pour les éléments du tableau périodique :
- le silicium Si est situé à la 3^e période et à la 14^e colonne ;
 - le calcium Ca est situé à la 4^e période et à la 2^e colonne ;
- Q.2** Lequel de ces deux éléments est le plus électronégatif ?

Exercice 2 : Moment dipolaire de liaison

On étudie les molécules de la série des halogénures d'hydrogène H-X.

Molécule	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
Énergie de liaison ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	566	431	366	298
Longueur de liaison (μm)	92	127	142	161
Norme du moment dipolaire (D)	1,83	1,11	0,83	0,45
$T_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	-83	-114	-87	-51
$T_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$	20	-85	-67	-35

- Q.1** Comment varie l'électronégativité de l'iode, au brome, au chlore et au fluor ?
- Q.2** Représenter le moment dipolaire associé à ces molécules.
- Q.3** Déterminer le pourcentage d'ionicté δ de chacune de ces liaisons. Commenter.
- Q.4** Quelles molécules présente des liaisons hydrogènes intermoléculaires ? En déduire une interprétation des températures de changement d'état.
- Q.5** Comment évolue la polarisabilité des molécules ?
- Q.6** Comment évolue les contributions aux interactions de van der Waals pour chaque molécules ?

Exercice 3 : Schéma de Lewis et géométrie d'une molécule

- Q.1** Déterminer le schéma de Lewis du chlorure de thionyle SO_2Cl_2 , sachant que l'atome de soufre est l'atome central.
- Q.2** Déterminer autour de l'atome de soufre central : la notation VSEPR, la géométrie.

Exercice 4 : Représentation de Lewis d'ions simples

Calculer les nombres de paires de valence et donner la représentation de Lewis des ions suivants :

- Q.1** L'ion oxonium H_3O^+ , et l'ion H_3S^+ .
- Q.2** L'ion ammonium NH_4^+ et l'ion PH_4^+ .
- Q.3** L'ion tétrahydroborate BH_4^- et l'ion tétrafluoroborate BF_4^- .
- Q.4** L'ion hypobromite BrO^- , l'ion peroxyde O_2^{2-} et l'ion hydrazinium N_2H_5^+ .

Exercice 5 : Structure hypervalentes

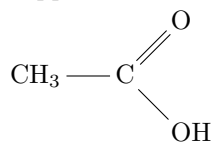
Pour chacun des ions suivants, donner une représentation de Lewis, déterminer ses formes mésomères les plus représentatives :

- Q.1** L'ion sulfate SO_4^{2-} (le soufre est l'atome central).
- Q.2** L'ion phosphate PO_4^{3-} (le phosphore est l'atome central).
- Q.3** L'ion triiodure I_3^- (structure non cyclique).
- Q.4** Les ions ICl_2^- et ICl_4^- (l'iode est l'atome central).

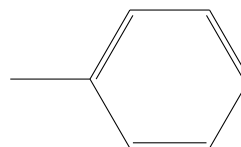
Exercice 6 : Expliquer les différences de miscibilité

- Q.1** Expliquer pourquoi l'eau et l'acide éthanoïque sont miscibles, alors que l'eau et le toluène ne le sont pas.

On donne la formule semi-développée de l'acide éthanoïque et la formule topologique du toluène :



Acide éthanoïque

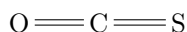
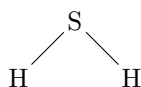
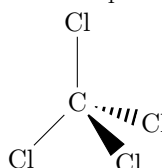
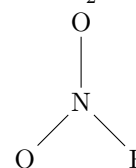


Toluène

Exercice 7 : Déterminer la polarité de molécules

Q.1 Préciser la direction et le sens du moment dipolaire de chacune des molécules suivantes. Pour schématiser la géométrie de la molécule, seuls les doublets liants ont été représentés (représentation de Cram), en omettant les éventuels doublets non liants et les lacunes électroniques.

OCS

H₂SCCl₄NO₂F

Données : sur l'échelle de Pauling, $\chi(\text{H}) = 2,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{N}) = 3,0$; $\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{F}) = 4,0$; $\chi(\text{S}) = 2,6$ et $\chi(\text{Cl}) = 3,2$

Exercice 8 : Éléments de la famille de l'azote : les pnictogènes

L'azote N, le phosphore P et l'arsenic As sont situés dans la colonne 15 de la classification périodique et respectivement dans les 2^e, 3^e et 4^e périodes.

Q.1 Comparer l'électronégativité de ces trois éléments.

Q.2 Combien de liaisons covalentes peuvent être établies par ces trois éléments en imposant une charge formelle nulle pour N, P ou As ?

Q.3 Donner les formules de Lewis des composés : NO (radical), NO₂⁻, N₂O₂, N₂O₃, N₂O₄.

Q.4 Donner la formule de Lewis ainsi que la géométrie prévue par la théorie VSEPR de AsBr₃. La molécule est-elle polaire ?

Q.5 Le composé PBr₅ peut-il exister ? Si oui, proposer une formule de Lewis.

Exercice 9 : Composé du soufre

Q.1 Donner la configuration électronique de l'oxygène ($Z = 8$) et du soufre ($Z = 16$) et comparer leur électronégativité.

Q.2 Écrire les schéma de Lewis des entités H₂S, SO₂, SO₃ et SO₄²⁻.

Q.3 Prévoir leur géométrie et les représenter dans l'espace.

Q.4 Parmi les molécules précédentes, lesquelles sont polaires ? Représenter alors leur vecteur moment dipolaire.

Q.5 La norme du moment dipolaire d'une seule liaison S-H dans H₂S est de 0,6 D ($1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}^{-1}$). Sachant que $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ et que la longueur de la liaison S-H est de 132 pm, déterminer le pourcentage d'ionicité δ de la liaison S-H.

Exercice 10 : Schéma de Lewis moins simples

Représenter la formule de Lewis pour :

Q.1 BH₃

Q.2 H₃PO₄ : P est central, et tous les H sont liés à des O. Pas de charge formelle.

Q.3 C₆H₆ : molécule cyclique

Q.4 HCO₃⁻ : pas de liaison O-O, H fixé à un O.

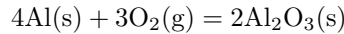
Q.5 CH₃NO₂ : N est central, les H sont autour de C.

Q.6 CN⁻

Chimie 2 : Transformation de la matière :

Exercice 1 : Établir et utiliser un tableau d'avancement

Soit la transformation chimique totale à laquelle on associe la réaction d'équation :



Dans l'état initial, considérons que le système est composé de 16 mol d'aluminium Al(s) , et 9,0 mol de dioxygène $\text{O}_2\text{(g)}$.

- Q.1** Établir un tableau d'avancement décrivant l'évolution du système.
Q.2 Identifier le réactif limitant, et déterminer la composition final du système.

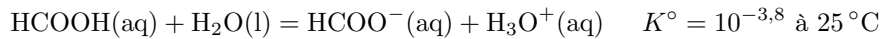
Exercice 2 : Expression d'un quotient réactionnel

Exprimer le quotient réactionnel associé aux équations de réactions suivantes :

- Q.1** $\text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{NH}_3\text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)}$
Q.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{(s)} = 3\text{Ag}^+\text{(aq)} + \text{PO}_4^{3-}\text{(aq)}$
Q.3 $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} = 2\text{NH}_3\text{(g)}$

Exercice 3 : Sens d'évolution spontanée

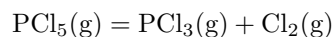
On considère une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration $C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette solution est siège d'une transformation modélisée par la réaction d'équation :



- Q.1** Quel est le sens spontané d'évolution du système ?
Q.2 Déterminer la composition du système à l'état final en considérant la réaction comme très peu avancée. S'agit-il d'un état d'équilibre ?
Q.3 Calculer le taux d'avancement final. Commenter le résultat.

Exercice 4 : Décomposition du pentachlorure de phosphore

On étudie l'équilibre de dissociation en phase gaz de PCl_5 selon la réaction :

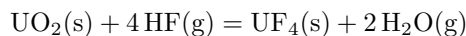


La constante d'équilibre $K = 0,45$ à 230°C .

- Q.1** On introduit dans une enceinte thermostatée à 230°C et initialement vide, $n_0 = 0,10$ mol de $\text{PCl}_5\text{(g)}$. Déterminer la composition de la phase gazeuse présente dans l'enceinte lorsque l'équilibre chimique s'établit sachant que la pression totale est fixée à $p = p^\circ$.
Q.2 L'équilibre de la question 1 étant établi, on augmente la pression totale jusqu'à $p' = 5p^\circ$ à température constante. Observe-t-on une évolution de la composition de l'enceinte ? Si oui, indiquer le sens d'évolution des quantités de matière des différents constituants.
Q.3 L'équilibre de la question 1. étant établi, on ajoute du diazote gazeux (gaz inerte) à température et pression totale constantes. Observe-t-on une évolution de la composition de l'enceinte ? Si oui, indiquer le sens d'évolution des quantités de matière des différents constituants.

Exercice 5 : Formation du tétrafluorure d'uranium

On considère la réaction :

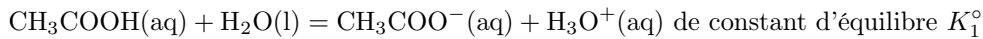


On maintient la température égale à 700K et la pression totale à $1,0\text{ bar}$. La constante d'équilibre à 700K est égale à $K^\circ = 6,8 \times 10^4$.

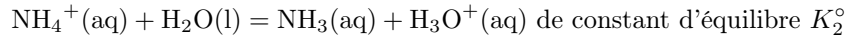
- Q.1** On part de $1,0$ mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de $1,0$ mol de fluorure d'hydrogène HF . Quelle est la composition finale du système ?
Q.2 On part de $0,10$ mol de dioxyde d'uranium UO_2 et de $1,0$ mol de fluorure d'hydrogène HF . Quelle est la composition finale du système ? Commenter.

Exercice 6 : Réaction acide-base en solution aqueuse

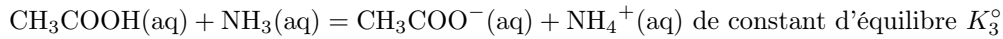
L'acide éthanóïque réagit avec l'eau pour donner l'ion éthanóate :



Le chlorure d'ammonium (NH_4Cl) est un solide ionique soluble dans l'eau et donnant en solution aqueuse les ions chlorure Cl^- et ammonium NH_4^+ . L'ion ammonium est un acide qui réagit avec l'eau pour donner l'ammoniac :



Les constantes d'équilibre des deux réactions précédentes sont $K_1 = 1,7 \times 10^{-5}$ et $K_2 = 5,7 \times 10^{-10}$. On envisage la réaction entre l'acide éthanóïque et l'ammoniac :

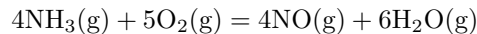


L'ammoniac NH_3 est un gaz à température ambiante et pression atmosphérique. Il est très soluble dans l'eau (environ $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Une solution aqueuse d'ammoniac (appelée ammoniaque) perd progressivement ses molécules de NH_3 au contact de l'air. Il faut donc la doser pour contrôler sa concentration. L'ammoniac étant une base, l'acide éthanóïque est un candidat pour ce dosage, mais il faut pour cela que le taux d'avancement de la réaction soit supérieur à 99%, lorsque le réactif titrant et le réactif titré sont apportés en proportions stœchiométriques.

- Q.1** Calculer la constante d'équilibre K_3 . La réaction envisagée est-elle thermodynamiquement favorisée ?
- Q.2** On considère un mélange stœchiométrique de NH_3 et de CH_3COOH . Calculer le taux d'avancement à l'équilibre et conclure.

Exercice 7 : Oxydation de l'ammoniac

L'acide nitrique HNO_3 est produit en grande quantité, principalement pour être utilisé dans la fabrication des engrais de l'ammoniac :

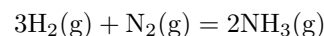


La réaction est réalisée à la température 800°C et à une pression constante $P = 1,0 \text{ bar}$. À cette température, le logarithme népérien de la constante d'équilibre de cette réaction est $\ln(K^\circ) = 123$. Dans un réacteur opérant en système fermé à pression constante, on mélange un volume d'air avec un volume d'ammoniac. L'air contient 20% de O_2 et 80% de N_2 (un gaz chimiquement inerte).

- Q.1** Si NH_3 et O_2 étaient apportés en proportions stœchiométriques, quelles seraient les proportions molaires des gaz NH_3 , O_2 et N_2 dans le mélange initial (à donner en % à 1% près) ?
- Q.2** Pour un mélange gazeux contenant initialement 100 mol, calculer les quantités de matière initiales si la fraction molaire de NH_3 dans le mélange est 10%. Faire un tableau d'avancement et en déduire le réactif limitant.
- Q.3** Écrire l'équation vérifiée par l'avancement ξ_{eq} à l'équilibre. Que vaut ξ_{eq} ?
- Q.4** En déduire les pressions partielles des gaz dans le mélange à l'équilibre, avec une précision de 10 mbar.

Exercice 8 : Synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac NH_3 est fabriqué industriellement en très grande quantité. Sa principale application est la fabrication d'engrais azotés. Le procédé de Haber-Bosch consiste à faire réagir du diazote N_2 avec du dihydrogène H_2 (obtenu par vaporéformage du méthane issu du gaz naturel). La réaction est :



Elle est réalisée en système fermé, à une pression constante $P = 100 \text{ bar}$ et une température constante de 400°C . La constante d'équilibre à cette température est $K = 2,9 \times 10^{-4}$. Initialement, on introduit dans le réacteur N_2 et H_2 en proportions stœchiométriques.

- Q.1** Soit n_0 le nombre de moles initial de N_2 . Écrire un tableau d'avancement.
- Q.2** Obtenir l'équation vérifiée par le tableau d'avancement.
- Q.3** Obtenir l'équation vérifiée par le taux de N_2 restant, défini comme le rapport de la quantité de N_2 à l'équilibre par la quantité initiale. Résoudre cette équation.
- Q.4** En déduire le taux de conversion de N_2 . Quel serait ce taux pour une pression $P = 1,0 \text{ bar}$?

Chimie 3 : Équilibre acido-basique en solution aqueuse

Exercice 1 : pH et composition d'une solution à l'équilibre

On mélange deux volumes V égaux d'une solution d'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3COOH et d'une solution de nitrite de sodium ($\text{Na}^+, \text{NO}_2^-$), toutes les deux à la concentration $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre. En déduire le pH de la solution.

Données : $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{a2}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

- Q.1** On liste les espèces présentes, on place les couples concernés sur un axe en $\text{p}K_a$ et on entoure les espèces présentes.
Q.2 On identifie la réaction prépondérante.
Q.3 On en déduit la composition du système à l'équilibre.
Q.4 On en déduit le pH.
Q.5 On vérifie la cohérence du résultat avec un diagramme de prédominance.

Exercice 2 : Prévisions de réactions

Soient les solutions aqueuses A, B, C, D et E , préparées avec $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ du corps pur donné dans le tableau suivant. On donne aussi les $\text{p}K_A$ des couples acide-Base associés.

A	NH_4Cl
B	NaOH
C	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
D	NaHCO_3
E	HCl

Acide/Base	$\text{p}K_A$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	9,25
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,33
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	6,35
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	4,75

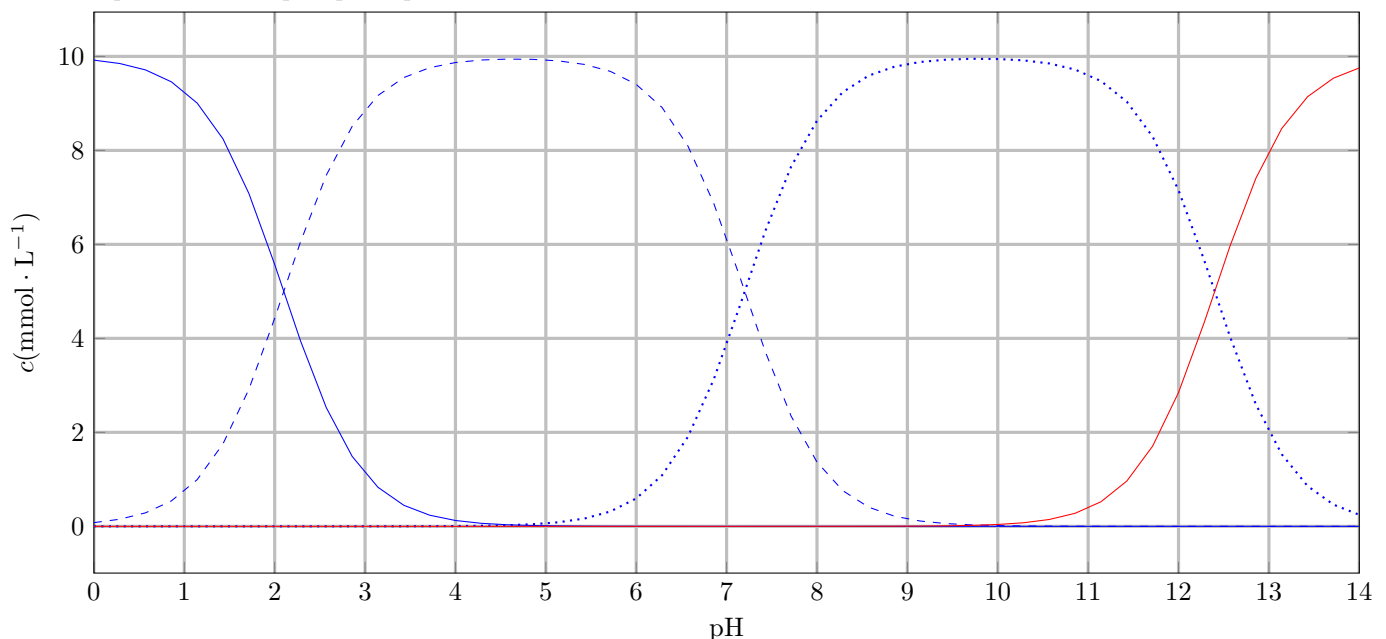
Acide/Base	$\text{p}K_A$
$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0
$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$	14,0

On mélange 10 mL d'une des solutions avec 10 mL d'une autre, par exemple la solution A mélangée avec la solution B.

- Q.1** Déterminer les paires de solutions dont le mélange donne lieu à une réaction, avec une constante d'équilibre supérieure à 1. Écrire les équations de ces réactions.
Q.2 Parmi ces paires, déterminer celles dont la réaction a un avancement supérieur à 99% (réaction totale).

Exercice 3 : Acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide. La figure donnée page suivante montre le diagramme de distribution d'une solution aqueuse d'acide phosphorique.



- Q.1** Quelle est la concentration en acide phosphorique de cette solution ? Écrire l'équation traduisant la conservation de la matière.
Q.2 Quels sont les $\text{p}K_A$ de l'acide phosphorique ?

Q.3 Pour une solution de $\text{pH}=4,0$, quelles approximations peut-on faire pour les concentrations ? Calculer $[\text{H}_3\text{PO}_4]$.

Q.4 Pour une solution de $\text{pH}=1,0$, quel est le taux de dissociation de H_3PO_4 ?

Exercice 4 : État d'équilibre d'un ampholyte

La glycine est un acide aminé de formule $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $\text{p}K_{A1} = 2,3$ et AH/A^- de $\text{p}K_{A2} = 9,6$.

Q.1 Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.

Q.2 Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 5 : Le sulfure d'ammonium en solution

On introduit $n = 1,0 \text{ mmol}$ de sulfure d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{s})$ dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

Données : $\text{p}K_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$.

Q.1 Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.

Q.2 En déduire que la solution de sulfure d'ammonium ne peut pas être un électrolyte contenant les ions NH_4^+ et S^{2-} . Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.

Q.3 Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.

Q.4 Déterminer le pH de la solution.

Exercice 6 : Vitamine C

La vitamine C, dont le nom est acide ascorbique, est un diacide noté AscH_2 .

Q.1 Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.

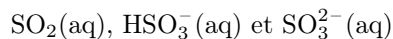
Q.2 On dissout dans l'eau un comprimé contenant 500 mg d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume $V = 200 \text{ mL}$. Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue.

Q.3 La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisée en mélangeant l'acide ascorbique AscH_2 et de l'ascorbate de sodium AscHNa . Un comprimé de vitamine C tamponnée de masse m en principe actif (c'est-à-dire en acide ascorbique, sous ses deux formes : diacide et monoacide) est dissous dans $V' = 100 \text{ mL}$ d'eau distillée. La solution obtenue à un pH égal à $4,4$. Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet. On prend $m = 500 \text{ mg}$ pour les applications numériques.

Données : à 298 K $\text{p}K_{A1}(\text{AscH}_2/\text{AscH}^-) = 4,2$; $\text{p}K_{A2}(\text{AscH}^-/\text{Asc}^{2-}) = 11,6$; Masse molaires : $M(\text{AscH}_2) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{AscHNa}) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 7 : Titrage du dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont :



La température est fixée à 298 K . On étudie le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution aqueuse de soude, NaOH , de concentration $c = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_{NaOH} le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée, elle présente deux sauts de pH, l'un pour $V_{\text{NaOH}} = 10,0 \text{ mL}$ et l'autre pour $V_{\text{NaOH}} = 20,0 \text{ mL}$.

Données à 298 K : $\text{p}K_{A1}(\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-) = 1,8$; $\text{p}K_{A2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$; $\text{p}K_e = 14,0$.

Q.1 Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leur constante thermodynamique d'équilibre.

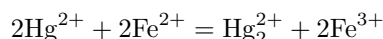
Q.2 Donner l'allure de la courbe de titrage.

Q.3 Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .

Chimie 4 : Cinétique chimique :

Exercice 1 : Utilisation de la dégénérescence de l'ordre

La réduction de Hg^{2+} par Fe^{2+} s'effectue selon la réaction :



On supposera la loi de vitesse de la forme : $r = k [\text{Fe}^{2+}]^p [\text{Hg}^{2+}]^q$

On suit la réaction par spectrophotométrie avec différentes concentrations initiales $[\text{Fe}^{2+}]_0$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0$, on obtient les résultats suivants (le temps est mesuré en unités arbitraires u.a. non précisées).

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

t en (u.a.)	0	1	2	3	$+\infty$
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,50	0,33	0,25	0

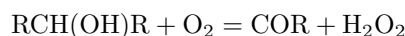
Expérience n°2 : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

t en (u.a.)	0	1	2	4	$+\infty$
$[\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}^{2+}]_0$	1	0,66	0,45	0,20	0

- Q.1** Expliquer l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 = [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la première expérience, et l'intérêt du choix $[\text{Fe}^{2+}]_0 \gg [\text{Hg}^{2+}]_0$ dans la seconde.
- Q.2** Montrer que l'ordre global de la réaction est 2.
- Q.3** Montrer que l'on peut estimer que les ordres partiels vérifient $p = q = 1$.

Exercice 2 : Oxydation d'un alcool secondaire

En présence d'un initiateur I , un alcool secondaire s'oxyde en phase liquide selon la réaction :



L'étude expérimentale est réalisée à 100°C en mesurant la vitesse initiale de la réaction r_0 pour différentes concentrations en réactifs et en initiateur I .

On suppose une loi de vitesse (initiale) de la réaction du type :

$$r_0 = k [\text{RCH(OH)R}]_0^a p(\text{O}_2)_0^b [\text{I}]_0^c$$

- Q.1** Détermination expérimentale de b : pour des pressions en dioxygène comprises entre 0,40 bar et 0,67 bar, la vitesse initiale r_0 ne varie pas. Que peut-on en conclure sur b ?
- Q.2** Détermination expérimentale de c : Pour une série d'expériences, on impose $p(\text{O}_2) = 0,53 \text{ bar}$; $[\text{alcool}]_0 = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure r_0 pour différentes valeurs $[\text{I}]_0$:

$[\text{I}]_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,015	0,030	0,060	0,090
$10^6 r_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	40,4	57,1	80,8	99,0

Déduire grâce à une régression linéaire l'ordre partiel c de la réaction par rapport à I .

- Q.3** Détermination expérimentale de a : Pour une série d'expériences, on impose $p(\text{O}_2) = 0,53 \text{ bar}$; $[\text{I}]_0 = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure r_0 pour différentes valeurs $[\text{alcool}]_0$:

$[\text{alcool}]_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2	4	6	8	10
$10^6 r_0$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	11,5	22,8	34,5	45,6	57,1

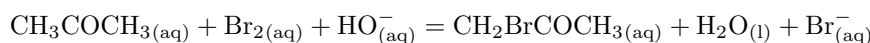
Déduire grâce à une régression linéaire l'ordre partiel de la réaction a par rapport à l'alcool.

- Q.4** Déterminer la constante de vitesse de la réaction.

Exercice 3 : Détermination des ordres globaux et partiels de la synthèse de la bromacétone

On considère la propanone (CH_3COCH_3).

Cette cétone peut réagir sur le dibrome (Br_2) en milieu aqueux basique selon la réaction totale :



Soit F le composé organique final.

La réaction est étudiée en milieu de pH constant. On réalise trois expériences :

Expérience 1 : $[\text{propanone}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = C^{te} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	20	40	60	100	140	200
$[\text{Br}_2]$ en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,1	0,08	0,067	0,055	0,037	0,025	0,014
$\ln \frac{[\text{Br}_2]}{c^0}$	-2,3	-2,53	-2,7	-2,9	-3,3	-3,69	-4,27
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	10	12,5	14,9	18,2	27,0	40	71,4

Expérience 2 : $[\text{propanone}]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = C^{te} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	10	20	30	45	60	80
$[\text{Br}_2]$ en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,1	0,082	0,068	0,056	0,041	0,031	0,02
$\ln \frac{[\text{Br}_2]}{c^0}$	-2,3	-2,5	-2,69	-2,88	-3,19	-3,47	-3,91
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	10	12,2	14,7	17,9	24,4	32,3	50

Expérience 3 : $[\text{propanone}]_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_0 = C^{te} = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

t en (s)	0	1	2	3	4	5
$[\text{Br}_2]$ en $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,1	0,080	0,061	0,042	0,025	0,0074
$\ln \frac{[\text{Br}_2]}{c^0}$	-2,3	-2,5	-2,80	-3,17	-3,69	-4,91
$\frac{1}{[\text{Br}_2]}$ $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1})$	10	12,2	16,4	23,8	40	135,1

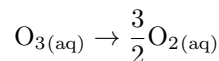
On cherche si elle existe, une loi de vitesse de la forme :

$$r = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3]^\alpha [\text{Br}_2]^\beta [\text{HO}^-]^\gamma$$

- Q.1** Montrez que l'expérience 1 permet d'étudier les éventuels ordres partiels par rapport à la propanone et au dibrome.
- Q.2** Montrez que les expériences 1 et 2 permettent d'étudier l'influence des ions hydroxyde sur la loi de vitesse.
- Q.3** Qu'apporte l'expérience 3 ?
- Q.4** En justifiant votre démarche déterminez les exposants α , β et γ . Donnez sa constante de vitesse k en précisant bien les unités utilisées.

Exercice 4 : Décomposition de l'ozone

L'ozonation est une méthode de traitement de l'eau potable consistant à dissoudre de l'ozone O_3 dans l'eau. L'ozone est un oxydant puissant qui détruit les matières organiques et tue les bactéries. L'ozone en solution aqueuse est instable. Il se décompose selon un mécanisme complexe, en produisant en particulier des radicaux hydroxydes, dont le pouvoir oxydant permet la dégradation de matières organiques. Pour simplifier, on envisage une dégradation en dioxygène suivant l'équation :



Le tableau ci-dessous donne le temps de demi-vie de l'ozone pour différentes températures (à $\text{pH} = 7$). Le temps de demi-vie ne dépend pas de la concentration initiale en ozone. Soit $c(t=0)$ la concentration initiale de O_3 et $c(t)$ sa concentration à un instant t . On suppose que la réaction admet un ordre α par rapport à O_3 et on note k sa constante de vitesse.

T ($^\circ\text{C}$)	15	20	25	30	35
$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	30	20	15	12	8

Données : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$.

- Q.1** Dans l'hypothèse $\alpha = 1$, déterminer $c(t)$ et en déduire l'expression du temps de demi-vie.
- Q.2** Dans l'hypothèse $\alpha = 2$, déterminer $c(t)$ et en déduire l'expression du temps de demi-vie.
- Q.3** Quelle hypothèse faut-il retenir ? En déduire la constante de vitesse k pour les différentes températures.
- Q.4** Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

Chimie 5 : Solides cristallins

Exercice 1 : L'aluminium

L'aluminium est un métal abondant sur Terre, très utilisé en raison de bonnes propriétés mécaniques, d'une masse volumique faible ($\rho = 2,70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), et d'une quasi absence de corrosion.

Sa structure cristalline, déterminée par diffraction de rayons X, est cubique à faces centrées (CFC).

Données : la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire de l'aluminium $M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q.1** Représenter la maille d'un cristal d'aluminium et calculer la population, puis la coordinence.
- Q.2** Calculer le paramètre a de la maille CFC (en picomètres).
- Q.3** Dans le cadre du modèle des sphères dures, calculer le rayon des sphères représentant un atome d'aluminium dans le solide.
- Q.4** Calculer la compacité de la structure.

Exercice 2 : Étain

L'étain (Sb) est un élément métallique qui entre dans la composition du bronze, un alliage cuivre-étain fabriqué depuis l'antiquité. L'étain fond à 232°C , ce qui est très bas pour un métal. Il possède trois variétés allotropiques. On s'intéresse à la variété Sb- α , stable en dessous de 13°C . Sa masse volumique est $\rho = 5,75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

L'étain α possède la structure du diamant : les atomes Sb occupent les nœuds d'une maille cubique à faces centrées (CFC) et un site tétraédrique sur deux de la maille CFC.

Données : la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la masse molaire de l'étain $M(\text{Sb}) = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q.1** Représenter la maille en plaçant les atomes d'étain.
- Q.2** Déterminer la population de la maille.
- Q.3** Déterminer la coordinence des atomes d'étain.
- Q.4** Calculer le paramètre a de la maille CFC (en picomètres).
- Q.5** Calculer le rayon des atomes d'étain dans le modèle des sphères dures.
- Q.6** Calculer la compacité de la structure cristalline. Comparer à la compacité d'une structure métallique CFC.

Exercice 3 : Fluorine

La fluorine CaF_2 est un solide ionique contenant des ions Ca^{2+} et F^- . Les ions Ca^{2+} forment une maille cubique à faces centrées et les ions F^- occupent des sites tétraédriques de cette maille. Le paramètre de la maille, déterminé par diffraction de rayons X, est $a = 546 \text{ pm}$.

Données : la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, la masse molaire du calcium $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et la masse molaire du fluor $M(\text{F}) = 19,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q.1** Combien de sites tétraédriques sont occupés par les ions F^- ?
- Q.2** Représenter la maille en plaçant les anions et les cations.
- Q.3** Déterminer la coordinence des anions puis celle des cations.
- Q.4** Calculer la masse volumique de la fluorine.

Exercice 4 : Variétés allotropiques du Fer

Le fer est un métal qui fond à 1538°C . Il présente deux variétés allotropiques. À température ambiante, il est sous la forme α , de structure cristalline cubique centrée. Lorsqu'on chauffe lentement une pièce en fer, une transition allotropique se produit à 910°C : le fer adopte la forme γ , de structure cubique à faces centrées. À 1400°C , il retrouve la structure cubique centrée (forme δ).

On s'intéresse à la variété allotropique de structure cubique centrée, stable à température ambiante. Sa masse volumique est $\rho = 7,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La structure est cubique centrée : les atomes de fer occupent les 8 sommets d'une maille cubique et son centre.

Données : la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, et la masse molaire du fer $M(\text{Fe}) = 55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Q.1** Dessiner la maille cubique centrée. Définir le paramètre de maille a .
- Q.2** Déterminer la population et la coordinence.
- Q.3** Calculer le paramètre de maille, en picomètres.

Q.4 Dans le modèle des sphères dures, quel est le rayon des sphères représentant les atomes de fer ?

Q.5 Calculer la compacité. Comparer à celle d'une structure cubique à faces centrées.

Q.6 Quel est le rayon maximal d'une sphère que l'on peut loger au centre des arêtes du cube ?

On se propose d'utiliser le rayon des atomes de fer obtenu lors de l'étude de la forme α pour évaluer la masse volumique de la forme γ .

Q.7 Représenter la structure cristalline du fer γ .

Q.8 Déterminer la population et la coordinence.

Q.9 Calculer le paramètre de la maille.

Q.10 Calculer la compacité.

Q.11 Calculer la masse volumique. Comparer à celle du fer α et expliquer.

Q.12 Déterminer l'habitabilité d'un site octaédrique.

Q.13 Déterminer l'habitabilité d'un site tétraédrique.

Exercice 5 : Structure d'un alliage du titane

L'alliage le plus utilisé dans l'industrie aéronautique a pour formule moléculaire $\text{Al}_x\text{Ni}_y\text{Ti}_z$. Le titane y est présent sous forme β : son système cristallographique est le cubique faces centrées. Les atomes d'aluminium occupent la totalité des sites octaédriques, et ceux de nickel occupent les sites tétraédriques. Le paramètre de maille ainsi formée vaut : $a = 589 \text{ pm}$.

Q.1 Représenter la maille cubique en perspective.

Q.2 Déterminer la formule de l'alliage.

Q.3 Calculer le rayon des sites tétraédriques et des sites octaédriques. L'inversion d'occupation des sites est-elle possible ?

Q.4 Calculer la compacité et la masse volumique de cet alliage.

Q.5 Comparer les valeurs trouvées précédemment aux caractéristiques moyennes d'un acier courant : $\rho(\text{acier}) = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, compacité = 0,70. À qualités mécaniques équivalentes, expliquer en quoi l'alliage de titane présente de l'intérêt.

Données : Constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Atome	Rayon atomique (pm)	Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ti	147	47,90
Al	143	26,98
Ni	124	58,70

Exercice 6 : Cuivre et laiton

Le cristal de cuivre a une structure cubique à faces centrées (*c.f.c*).

Données : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; et $\rho(\text{Cu}) = 8920 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Q.1 Donner le schéma d'une maille conventionnelle du cristal.

Q.2 Déterminer le paramètre de maille a et le rayon métallique r_{Cu} du cuivre. Application numérique.

Q.3 Déterminer la compacité ϕ du réseau cristallin. Application numérique. Commentaire.

Q.4 Quelle est la coordinence du cuivre dans cette structure.

Q.5 Indiquer par un schéma clair la position des sites interstitiels tétraédriques et octaédriques, et préciser leur nombre par maille. Déterminer également les rayons maximaux respectifs r_T et r_O des atomes pouvant se loger dans ces sites, sans déformation de la maille. Application numérique.

Q.6 Le laiton α est un alliage Cu–Zn dans lequel la proportion d'atomes de zinc est comprise entre 0 et 30%. S'agit-il à votre avis d'un alliage d'insertion ou d'un alliage de substitution ?

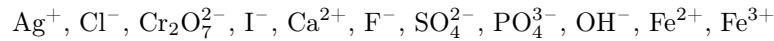
Chimie 6 : Dissolution et précipitation

Exercice 1 : Solubilité d'un solide

Le tableau ci-dessous présente des solides peu solubles avec leur $pK_s = -\log K_s$; où K_s est le produit de solubilité dans l'eau.

Solide	AgCl	Ag ₂ Cr ₂ O ₇	AgI	CaF ₂	CaSO ₄	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃
pK_s	9,95	10	16,08	10,4	5,04	57,8	15	37,5

Les ions contenus dans ces solides sont :



- Q.1** Calculer la solubilité (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) de chacun de ces solides dans l'eau pure.
- Q.2** Comparer la solubilité de AgCl et de Ag₂Cr₂O₇, deux solides qui ont pratiquement le même produit de solubilité. Commenter.
- Q.3** Pour Fe(OH)₂ et Fe(OH)₃, calculer le pH de la solution saturée.

Exercice 2 : Solubilité du nitrite d'argent

Le nitrite d'argent AgNO₂ est un solide qui se dissout en ions Ag⁺ et NO₂⁻. Son produit de solubilité est $pK_s = 3,8$.

L'ion nitrite NO₂⁻ est une base faible dont l'acide conjugué est l'acide nitreux HNO₂. La constante d'acidité de ce dernier est $pK_a = 3,5$.

- Q.1** Écrire la réaction de dissolution du nitrite d'argent et la réaction de l'ion nitreux avec l'eau. Exprimer la solubilité s (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction des différentes concentrations.
- Q.2** Dans quel domaine de pH la forme basique NO₂⁻ est-elle prépondérante ? Déterminer dans ce cas la solubilité s de AgNO₂.
- Q.3** Déterminer la solubilité s lorsque la forme acide HNO₂ est prépondérante, en fonction de la concentration en H₃O⁺ et des différentes constantes.
- Q.4** En déduire $ps = -\log s$ en fonction du pH, et des constantes pK_s et pK_a . En donner une représentation graphique.
- Q.5** On prépare à pH = 0 une solution contenant $[\text{Ag}^+] = [\text{HNO}_2] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une base. À quel pH un précipité apparaît-il ?

Exercice 3 : Condition de précipitation

On mélange 10,0 mL de solution de sulfate de sodium (SO₄²⁻ + 2Na⁺) à $c_1 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10,0 mL de solution de nitrate d'argent (NO₃⁻ + Ag⁺) à $c_2 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Q.1** Un précipité blanc de sulfate d'argent sera-t-il observé ? On précise $pK_s(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 4,8$.

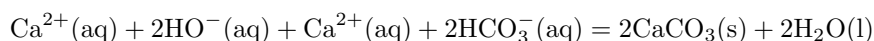
Exercice 4 : Adoucissement de l'eau

La dureté de l'eau est déterminée par sa concentration en ions calcium Ca²⁺ et magnésium Mg²⁺. Dans le réseau de distribution d'eau potable, une eau trop dure est néfaste en raison des dépôts de calcaire (CaCO₃ et MgCO₃) qui peuvent se produire, par exemple dans des machines à laver et les chaudières.

L'adoucissement consiste à réduire la dureté de l'eau avant de la distribuer. On s'intéresse au procédé d'adoucissement par décarbonatation. Pour simplifier, on considère seulement des ions Ca²⁺. Le procédé fonctionne si ceux-ci sont associés à des ions hydrogénocarbonate HCO₃⁻. Le produit de solubilité de ce dernier est $K_{s1} = 10^{-8,3}$.

Le réactif utilisé dans ce procédé est l'hydroxyde de calcium Ca(OH)₂, appelé aussi chaux éteinte. Il s'agit d'un solide dont le produit de solubilité est $K_{s2} = 10^{-5,2}$.

La réaction de décarbonatation est :



Les premiers ions (Ca²⁺+2HO⁻) proviennent de la dissolution de Ca(OH)₂.

Pour le couple acide-base HCO₃⁻/CO₃²⁻ on donne $pK_a = 10,3$. Le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14,0}$.

- Q.1** Calculer la solubilité de Ca(OH)₂.
- Q.2** Calculer la constante d'équilibre de la réaction de décarbonatation et commenter.

- Q.3** On envisage le cas d'une eau dure, contenant une concentration $c = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'hydrogencarbonate de calcium dissous, soit $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. Calculer la quantité de matière de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) nécessaire pour faire précipiter le maximum de carbonate de calcium CaCO_3 .

Exercice 5 : Élimination du fer dans l'eau potable

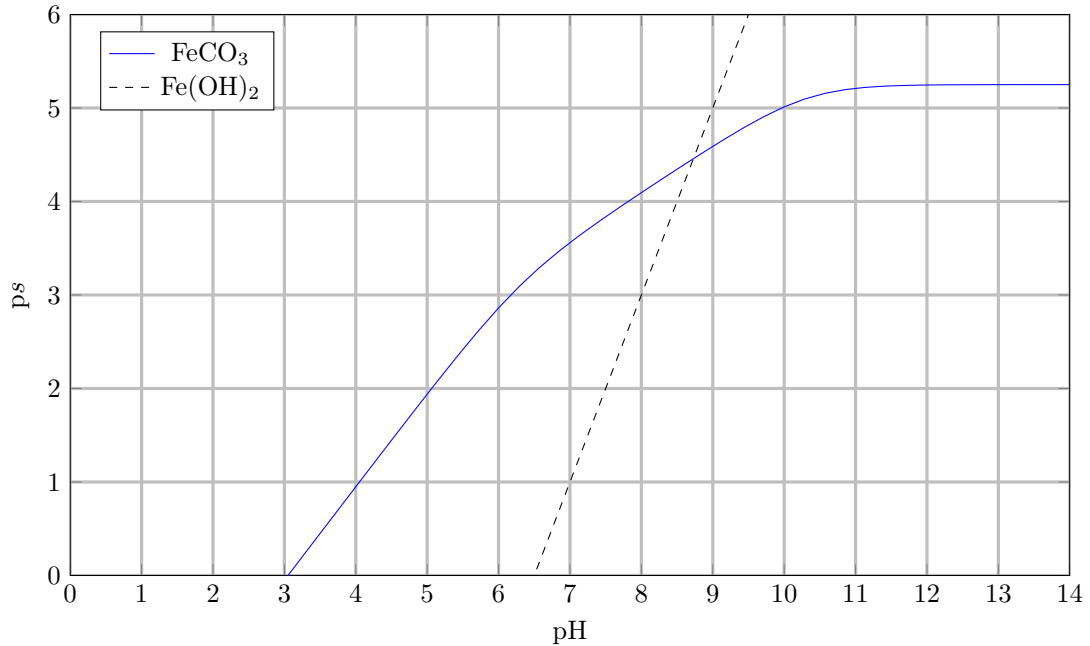
Les eaux naturelles exploitées pour la distribution d'eau potable peuvent contenir du fer sous forme d'ions ferreux Fe^{2+} associés à des ions carbonates CO_3^{2-} , qui peuvent éventuellement précipiter sous forme de carbonate de fer (II) FeCO_3 . Le produit de solubilité de ce dernier est $pK_s = 10,5$.

Bien qu'il ne soit pas nocif pour la santé, ce fer est éliminé en raison de son goût et de sa couleur. Une méthode d'élimination consiste à augmenter le pH afin de provoquer la précipitation du carbonate de fer, lequel est éliminé par filtrage. Après ce traitement, le pH de l'eau est ramené entre 6 et 8 pour la distribution.

On donne pour le couple acide-base $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ $pK_{a2} = 10,3$ et pour le couple acide-base $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ $pK_{a1} = 6,3$.

- Q.1** Écrire la réaction de dissolution de FeCO_3 et les réactions acido-basiques, puis exprimer la solubilité de FeCO_3 en fonction des différentes concentrations.
- Q.2** Donner le diagramme de prédominance de CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 en fonction du pH.
- Q.3** Pour chaque domaine de prédominance des espèces carbonées, déterminer la solubilité s (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) du carbonate de fer en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis $ps = -\log(s)$ en fonction du pH.

La figure suivante représente ps en fonction du pH pour le carbonate de fer (II) FeCO_3 et pour l'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Les résultats précédents sont-ils en accord avec la courbe tracée pour le carbonate de fer ?



- Q.4** On considère le cas d'une eau de $\text{pH}=6,0$ contenant $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de carbonate de fer dissous. Le pH est augmenté progressivement par ajout d'une solution de base forte. Vérifier qu'initialement la solution n'est pas saturée et déterminer à partir de quel pH un précipité apparaît. Quel est ce précipité ?
- Q.5** Mêmes question pour une eau de $\text{pH}=6,0$ contenant $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de carbonate de fer dissous.

Exercice 6 : Précipitation sélective des ions manganèse

Données : $pK_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$, $pK'_s(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$.

- Q.1** Déterminer la concentration en ion HO^- à partir de laquelle précipitent en $\text{Mn}(\text{OH})_2$ les ions Mn^{2+} d'une solution d'ions Mn^{2+} à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ puis représenter le diagramme de prédominance/existence du couple $\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}$ en fonction du pH.
- Q.2** Déterminer la concentration en ion HO^- à partir de laquelle précipitent en $\text{Mn}(\text{OH})_3$ les ions Mn^{3+} d'une solution d'ions Mn^{3+} à la concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_3$ puis représenter le diagramme de prédominance/existence du couple $\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{Mn}^{3+}$ en fonction du pH.
- Q.3** On dispose d'une solution contenant les ions Mn^{3+} et Mn^{2+} à la même concentration $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99% des ions Mn^{3+} sans précipiter Mn^{2+} .

Chimie 7 : Réaction d'oxydo-réduction

Exercice 1 : Réaction d'oxydoréduction

On mélange $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure d'étain (II), ($\text{Sn}^{2+}, 2\text{Cl}^-$), à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de solution de chlorure de fer (III), ($\text{Fe}^{3+}, 3\text{Cl}^-$) également à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux solutions sont non saturées.

Données :

$$\begin{array}{l} \bullet E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0,0 \text{ V}; \\ \bullet E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}; \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \bullet E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}; \\ \bullet E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}; \end{array} \quad \left| \quad \bullet E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V};$$

Pour calculer les domaines de stabilité, on prendre une pression de tracé $P_{tr} = 1 \text{ bar}$ et une concentration de tracé $C_{tr} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Q.1** Déterminer la composition initiale du système.
- Q.2** Tracer les diagrammes de prédominance des espèces présentes pour un $\text{pH}=7$ et en déduire la réaction prépondérante. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et conclure.
- Q.3** Quelle est la composition finale du système ?
- Q.4** En déduire le potentiel E de la solution à l'équilibre.

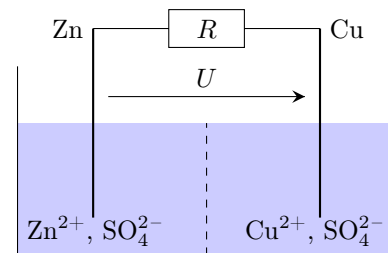
Exercice 2 : Pile Daniell

John Daniell, chimiste britannique, a inventé en 1836 une pile qui a remplacé la pile de Volta et a été utilisée pendant plusieurs décennies.

Elle est constituée de deux compartiments séparés par une paroi poreuse. Le premier contient une électrode de zinc baignant dans une solution aqueuse de sulfate de zinc ZnSO_4 ; le second contient une électrode de cuivre baignant dans une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 . Les concentrations apportées en zinc et en cuivre sont $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données :

$$\begin{array}{l} \bullet E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}; \\ \bullet E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}; \end{array} \quad \left| \quad \bullet \frac{RT \ln 10}{\mathcal{F}} = 0,0059 \text{ V}.$$



- Q.1** La tension à vide (ou force électromotrice) de cette pile est mesurée à l'aide d'un voltmètre de très grande résistance d'entrée. Utiliser la formule de Nernst pour calculer le potentiel de chacune des électrodes et en déduire la valeur de la tension à vide U_v mesurée.
- Q.2** lorsqu'une résistance R est branchée sur la pile, celle-ci débite un courant d'intensité I . Compléter le schéma de la pile pour indiquer le sens du courant dans la résistance, le sens des réactions ayant lieu aux électrodes, puis le sens du déplacement des ions dans les deux compartiments.
- Q.3** Quel est le rôle de la paroi poreuse séparant les deux compartiments ?
- Q.4** Comment évolue la tension à vide U_v aux bornes de la pile lorsqu'elle débite pendant assez longtemps pour que les réactifs soient notablement consommés ?

Exercice 3 : Alcootest

Peu après avoir été consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air, avec une concentration 2100 fois inférieure à celle du sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromates de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

Données :

$$\bullet E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}; \quad \left| \quad \bullet E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V};$$

- Q.1** Écrire l'équation responsable du changement de couleur.
- Q.2** Quelle est l'espèce oxydée ? Quelle est l'espèce réduite ?
- Q.3** Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.
- Q.4** Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de $0,50 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang.
- Q.5** En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique

le seuil des 0,50 g d'alcool par litre de sang.

Exercice 4 : Titrage des ions cuivrique en solution

Principe du titrage : on se propose dans cette partie de titrer les ions cuivrique Cu^{2+} présents dans une solution aqueuse à 298 K en les faisant réagir avec les ions iodure I^- d'une autre solution.

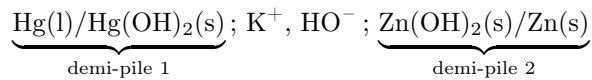
Données :

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • $K_s(\text{CuI}) = 10^{-12}$; • $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; | <ul style="list-style-type: none"> • $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,17 \text{ V}$; • $E^\circ(\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; |
|--|--|

- Q.1** Une réaction entre les ions cuivrique Cu^{2+} et les ions iodure I^- vous paraît-elle envisageable en ne tenant compte que de réactions d'oxydoréduction, compte tenu des potentiels rédox standard ?
- Q.2** En fait la réaction est compliquée par l'apparition du précipité d'iodure de cuivre (I) (iodure cuivreux) de formule $\text{CuI}(\text{s})$, déterminer le potentiel standard associé au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ à 298 K. Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur, soit 0,89 V.
- Q.3** Quelle réaction se produit donc lorsque l'on mélange des ions cuivrique et des ions iodure en solution dans des conditions standard ?
- Q.4** Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 298 K et en déduire si celle-ci est utilisable pour un titrage des ions cuivrique.
- Q.5** Pour réaliser le titrage, on se place en excès d'ions iodure et on dose le diode I_2 formé par l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Écrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?
- Q.6** Réalisation pratique du dosage : À 20,0 mL d'une solution d'ions cuivrique de concentration inconnue, on ajoute 50,0 mL d'une solution d'ions iodure de concentration $2,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ce dernier dosage nécessite 18,0 mL de thiosulfate.
- a) Déterminer la concentration de la solution d'ions cuivrique.
 - b) Vérifier que le système est bien en excès d'ions iodure.

Exercice 5 : Pile bouton

La pile au mercure, appelée communément pile bouton en raison de sa forme, est formée des deux demi-piles suivantes :



Le contact électrique entre les deux demi-piles est assuré par une solution de potasse K^+, HO^- concentrée.

Données :

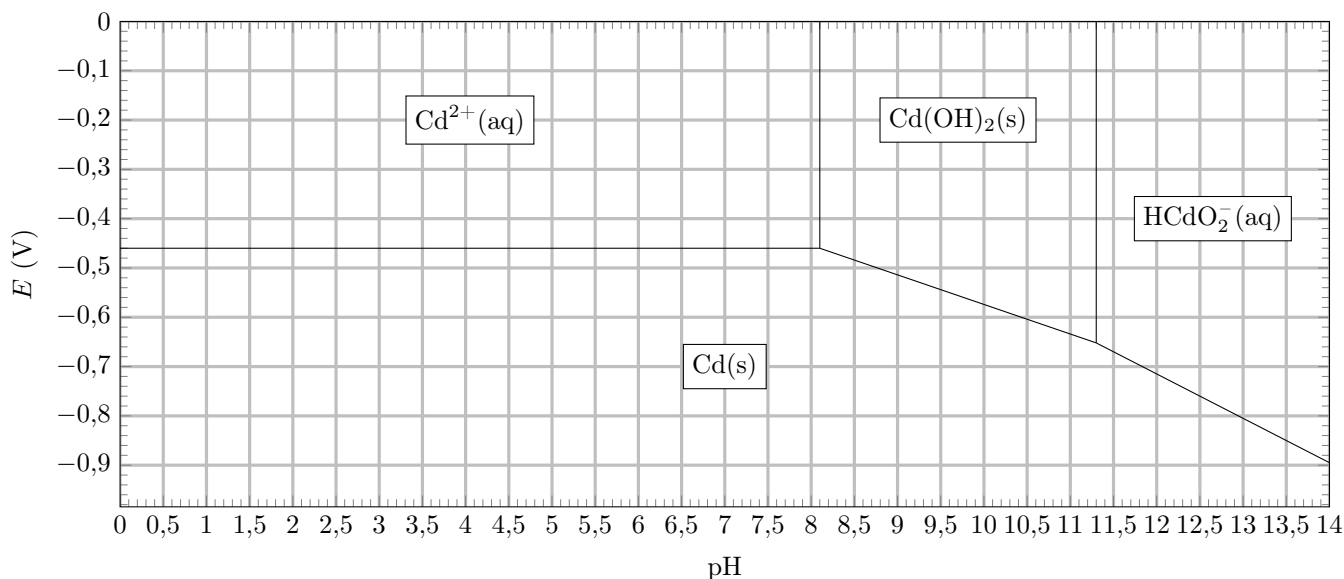
- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • $\text{p}K_e = 14,0$; • $K_{s,1}(\text{Hg}(\text{OH})_2) = 2,36 \times 10^{-26}$; • $K_{s,2}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 7,08 \times 10^{-18}$; • $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}) = 0,85 \text{ V}$; | <ul style="list-style-type: none"> • $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; • $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. • $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e = 96,5 \times 10^3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--|---|

- Q.1** Sachant que l'équilibre Hg^{2+}/Hg existe dans la demi-pile 1 ; écrire le potentiel électrique E_1 de la demi-pile 1 à l'équilibre.
- Q.2** Exprimer $[\text{Hg}^{2+}]_{eq}$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_e et $K_{s,1}$.
- Q.3** En déduire E_1 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_e et $K_{s,1}$.
- Q.4** Sachant que l'équilibre Zn^{2+}/Zn existe dans la demi-pile 2 ; écrire le potentiel électrique E_2 de la demi-pile 2 à l'équilibre.
- Q.5** Exprimer $[\text{Zn}^{2+}]_{eq}$ en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_e et $K_{s,2}$.
- Q.6** En déduire E_2 en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]$, K_e et $K_{s,2}$.
- Q.7** Exprimer la force électromotrice e de la pile.
- Q.8** Quelle masse d'hydroxyde de mercure (II) $\text{Hg}(\text{OH})_2$ est nécessaire afin que la capacité de la pile soit égale à $2 \text{ A} \cdot \text{h}$?
- Q.9** En supposant que la pile a fonctionné une année, que vaut le courant moyen délivrée ?

Chimie 8 : Diagramme potentiel-pH

Exercice 1 : Diagramme potentiel-pH du cadmium

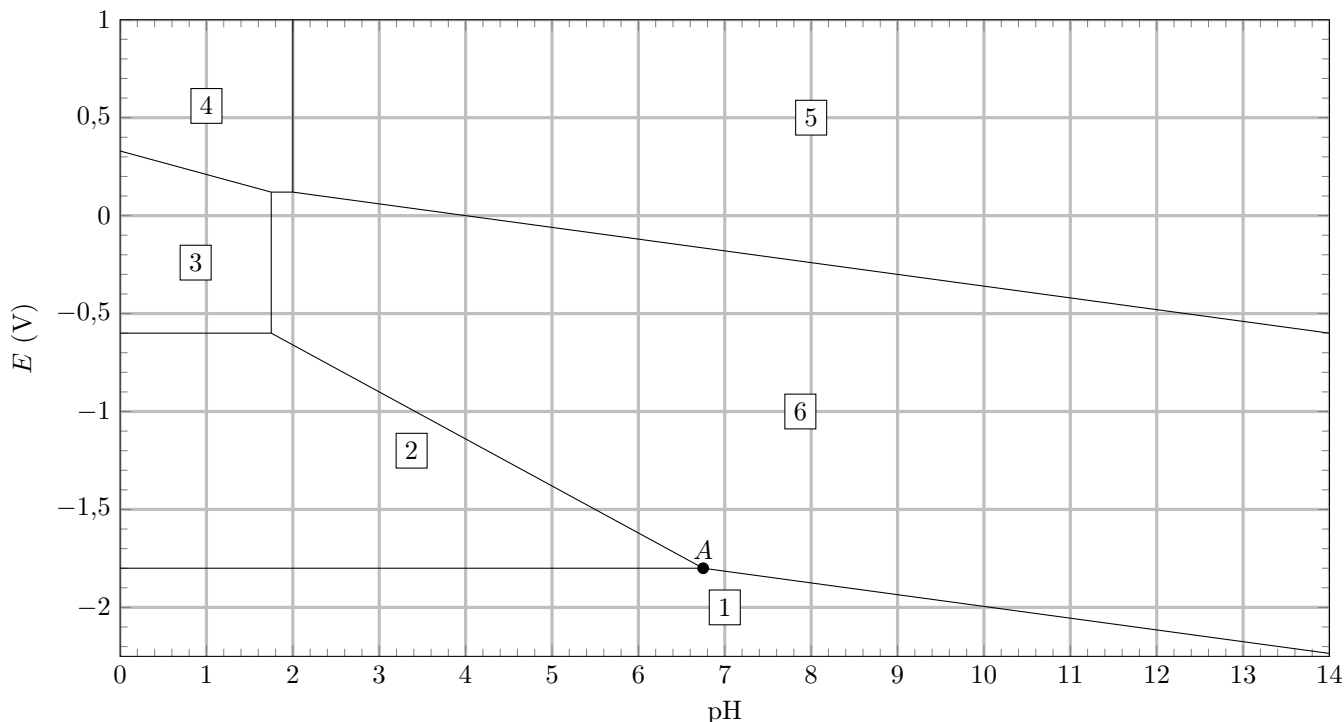
Le diagramme $E - \text{pH}$ du cadmium est donné ci-dessous à 25 °C pour une concentration totale en espèces dissoutes égale à $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- Q.1** Déterminer la constante d'équilibre de la réaction : $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{HCdO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Q.2** Déterminer le potentiel standard du couple Cd^{2+}/Cd .
- Q.3** Déterminer le produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$.

Exercice 2 : Traitement de l'uranium

Les centrales électriques nucléaires utilisent comme source d'énergie un combustible constitué d'oxyde d'uranium enrichi en uranium 235. Le combustible est obtenu par traitement d'un minerai d'uranium. Le principal minerai d'uranium est la pechblende qui contient essentiellement U_3O_8 . Les premières étapes consistent, après extraction du minerai dans la mine, à un concassage puis à un broyage afin de le réduire en fine poudre (450 μm environ) avec addition d'eau.



La poudre issue du minerai subit une attaque par l'acide sulfurique en présence d'un oxydant puissant : le chlorate de sodium NaClO_3 .

En présence d'eau, on travaillera avec les espèces $\text{U}(\text{s})$, $\text{U}^{3+}(\text{aq})$, $\text{U}^{4+}(\text{aq})$, $\text{UO}_2^{2+}(\text{aq})$, $\text{U}(\text{OH})_4(\text{s})$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{s})$.

Sur le diagramme potentiel-pH, on utilise comme convention de tracé une concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour les espèces dissoutes.

Données : $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-) = 1,45 \text{ V}$; $\text{p}K_s(\text{U}(\text{OH})_4) = 49$; $\text{p}K_s(\text{UO}_2(\text{OH})_2) = 24$

- Q.1** Attribuer chaque domaine à une espèce de l'uranium.
Q.2 Calculer les équations des deux frontières verticales.
Q.3 Déterminer les pentes des frontières 2/6 et 1/6.
Q.4 En quoi le point *A* est-il particulier ? Écrire la réaction que subit l'espèce 2 au delà du point *A*.
Q.5 Calculer le potentiel du couple $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ en fonction du pH.
Q.6 Sachant qu'on travaille en excès d'acide sulfurique et de chlorate de sodium, sous quelle forme trouvera-t-on l'uranium à la fin de cette étape ?
Q.7 Écrire l'équation bilan de la réaction de UO_2 avec ClO_3^- .

Après une série de transformations menant au fluorure UF_4 , une réduction par voie sèche permet l'obtention d'uranium métallique.

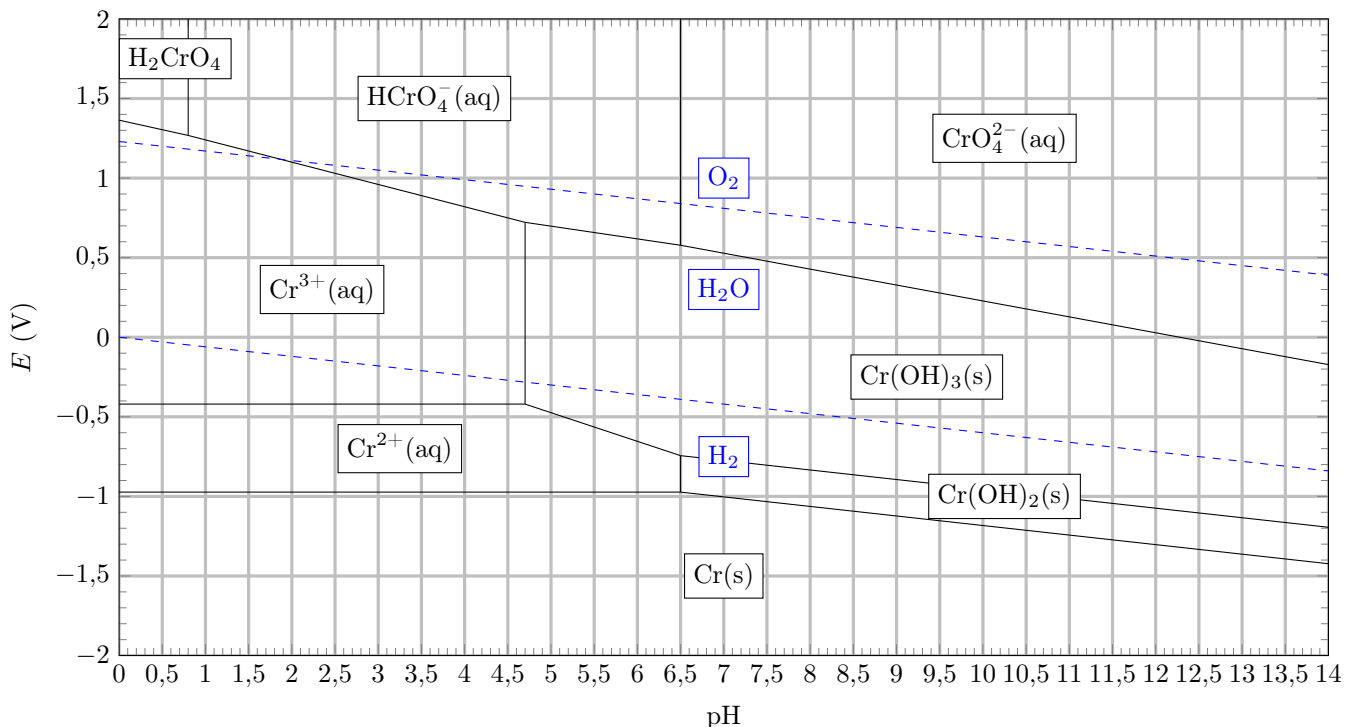
Exercice 3 : Contamination de l'eau par le chrome

Les eaux usées sont parfois contaminées par le chrome à cause de son utilisation industrielle (galvanoplastie, tannage du cuivre, etc.). Le chrome se trouve alors dans l'eau au degré d'oxydation +VI (ion chromate CrO_4^{2-}) ou +III (ion Cr^{3+}). L'ion chromate est toxique, et probablement cancérigène. On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du chrome, établi avec une concentration maximale des espèces dissoutes égale à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, superposé à celui de l'eau, établi avec des pressions partielles de 1 bar.

Pour éliminer ce chrome, on utilise du sulfite de sodium Na_2SO_3 .

Données :

- Potentiels standards du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$: $E^\circ = -0,93 \text{ V}$;
- produit ionique de l'eau à 25°C : $\text{p}K_e = 14,0$;
- $RT \ln 10/\mathcal{F} = 0,059 \text{ V}$.



- Q.1** Utiliser le diagramme potentiel-pH pour calculer le produit de solubilité de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.
Q.2 Exprimer le potentiel du couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ en fonction du pH et placer la droite sur le diagramme.
Q.3 Sous quelle forme le chrome se trouve-t-il en présence d'oxygène dissous dans l'eau et à pH neutre ?
Q.4 Comment l'ion sulfite SO_3^{2-} agit-il sur ce composé ? Écrire l'équation de la réaction et évaluer sa faisabilité thermodynamique. Dans quelle gamme de pH faut-il procéder ?
Q.5 Le pH de l'eau est ramené à une valeur proche de 7 après le traitement. Sous quelle forme le chrome se trouve-t-il ? Comment peut-il être éliminé ?