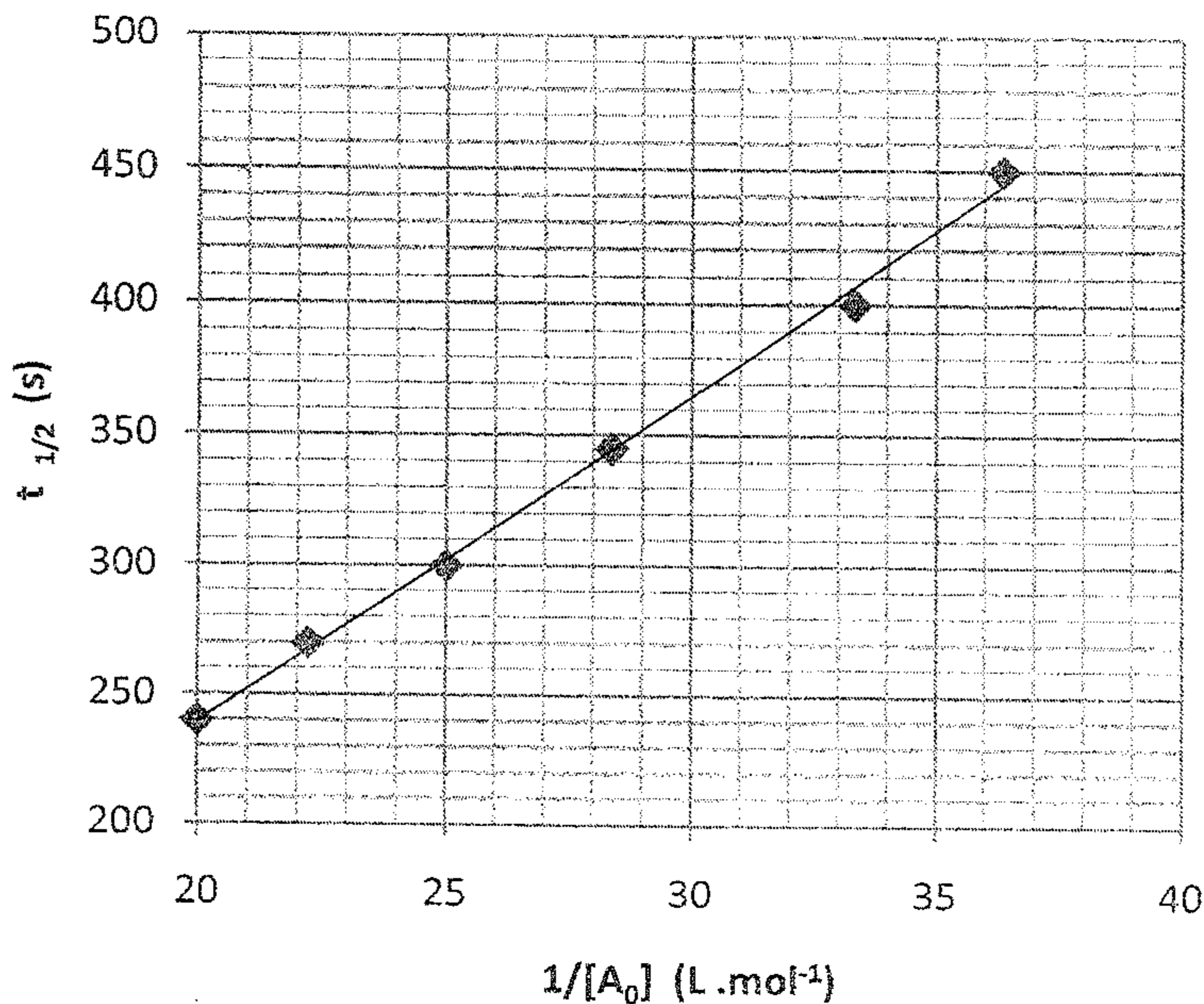


Rattrapage de chimie II

Durée : 02 heures

Exercice 1 :

On mesure le temps de demi-réaction de la réaction d'hydrolyse du nitrobenzoate d'éthyle, noté A pour différentes concentrations initiales en A. Les valeurs relevées sont représentées sur ce graphe : (coefficient stœchiométrique de A a = 1)



- Déduire l'ordre de cette réaction
- Calculer la constante de vitesse k
- Au bout de combien de temps le composé A a-t-il disparu à 90% $[A]_0 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Exercice 2:

I- La pile Daniell est constituée d'une électrode de zinc (Zn) trempant dans une solution de sulfate de zinc ($\text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$), reliée à une électrode de cuivre (Cu) trempant dans une solution de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$). Les deux solutions sont reliées par une jonction électrolytique. Lorsque la pile débite, on constate que l'électrode de zinc se dissout et celle de cuivre grossit.

- Ecrire les demi-réactions qui se déroulent aux électrodes.
- En déduire l'anode et la cathode et donner l'équation bilan de la pile.
- Schématiser la pile décrite en explicitant les différentes parties.
- Calculer la **fem** de la pile à 25°C, dans le cas où les solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc sont toutes les deux à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

II- On dispose d'un litre d'une solution contenant 72 g de benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) notée (solution A). On ajoute à cette solution 12,2 g d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$). On obtient ainsi une solution B.

- Ecrire la réaction entre l'acide benzoïque et le benzoate de sodium.
- Calculer le pH de la solution B. on négligera la variation de volume après l'ajout de l'acide. Comment appelle-t-on la solution B ? Quelles en sont les propriétés et dans quelles conditions ces propriétés sont-elles conservées ?

$pK_a (C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-) = 4,7$, $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34V$, $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,78V$

Exercice 3 :

I- Le sulfate de calcium anhydre $CaSO_4$ peut se dissocier selon la réaction :



1. Que vaut l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à 298 K ?
2. Quel est l'état standard de référence de l'élément soufre à 298 K ?
3. Construire pour la réaction donnée un cycle thermodynamique faisant intervenir les corps purs simples à leur état standard de référence à 298 K.
4. A l'aide de la loi de Hess, calculer l'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H^0$.

Données : enthalpies standard de formation à 298 K

Composé	$CaSO_4(s)$	$CaO(s)$	$O_2(g)$	$SO_{2(g)}$	$S(s)$
$\Delta_f H^0$ (en $kJ \cdot mol^{-1}$)	-1431,2	-634,5	?	-296,4	0

II- On comprime de manière réversible une masse $m = 8$ g d'argon ($M = 40$ g/mol), supposé être un gaz parfait monoatomique, de la pression $P_1 = 1$ bar à la pression $P_2 = 10$ bars, à la température constante $T = 298$ K.

1. Calculer les volumes V_1 et V_2 d'argon respectivement à l'état initial et à l'état final.
2. Exprimer puis calculer numériquement le travail W et le transfert thermique Q reçus par le gaz lors de cette compression. Discuter le signe de W .

Bonne chance

20 juin 2016.

Correction du Rattrapage de Chimie II

Exercice 01 : (04/04)

1. Sa relation linéaire entre $t_{1/2}$ et $\frac{1}{[A]_0}$ est caractéristique des réactions du second ordre.

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} ; a = 1.$$

2) La pente de la courbe vaut $\frac{1}{k}$.

$$\frac{1}{k} = 12,5 \text{ l} \Rightarrow k = 8 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

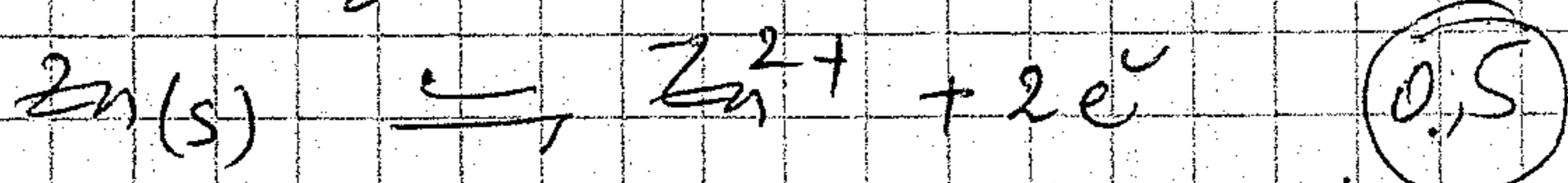
3) Si 90% de A disparaît, il en reste 10%. En reportant dans la loi de vitesse : $\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$

$$t = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{0,1[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right) = \frac{9}{k[A]_0}$$

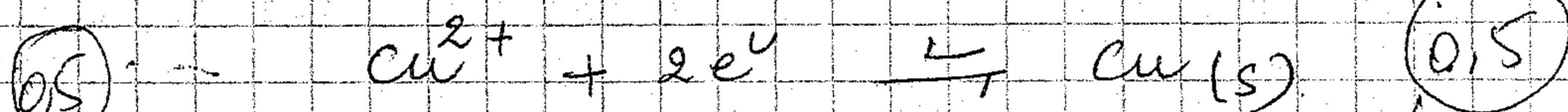
$$= 8654 \text{ s} = 2 \text{ h } 24 \text{ min } 14 \text{ s}$$

EXERCICE 02 : I -

1) Si l'électrode de zinc se dissout ; Zn est oxydé :

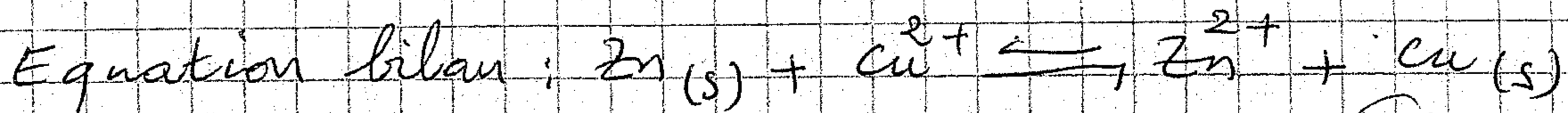


À l'électrode de cuivre, au contraire, cu se dépose ;
cu se réduit :



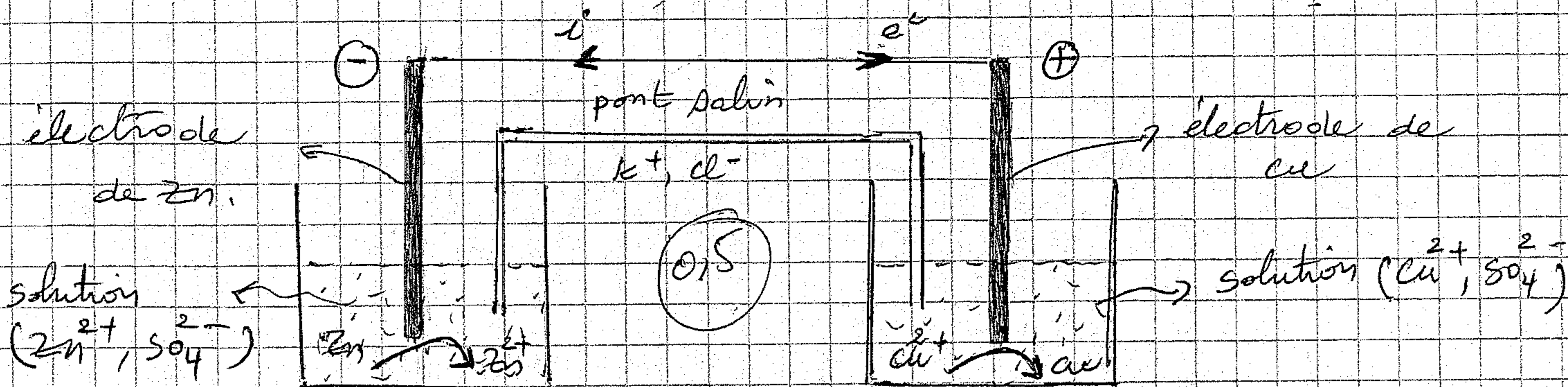
2) Le pôle positif ; cathode c'est l'électrode de cu

Le pôle négatif ; anode c'est l'électrode de zin.



(0,5)

3. Schéma de la pile.



4. $E_{(-)} = E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn(s)]} = 1$

(0,5)

$= E^{\circ} + 0,03 \log C_0 = -0,84 \text{ volt}$

$E_{(+)} = E_{Cu^{2+}/Cu} = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu(s)]} = 1$

(0,5)

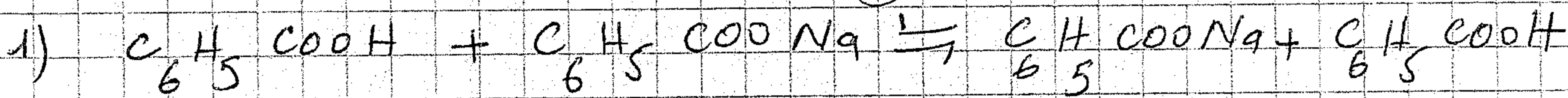
$= E^{\circ} + 0,03 \log C_0 = 0,28 \text{ volt}$

$E_{e.m.f} = E_{(+)} - E_{(-)} = 1,12 \text{ V}$

(0,5)

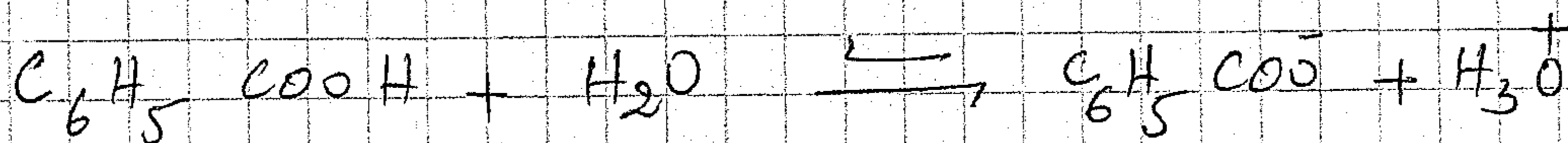
EXERCICE 02 : II -

(0,5)



2) $pH_{\text{(solution B)}} = -\log [H_3O^+]$

(0,5)



$[H_3O^+] = K_a \frac{[C_6H_5COOH]_{\text{eq}}}{[C_6H_5COO^-]_{\text{eq}}}$

(0,5)

$[C_6H_5COOH]_i = [C_6H_5COOH]_{\text{eq}}$

(0,25)

$[C_6H_5COO^-]_i = [C_6H_5COO^-]_{\text{eq}}$

(0,25)

$$[H_3O^+]_{eq} = K_a \cdot \frac{[C_6H_5COOH]_i}{[C_6H_5COO^-]_i}$$

$$(0,5) [C_6H_5COOH]_i = \frac{12,2/122}{1L} = 0,1 \text{ mol/l.}$$

$$(0,5) [C_6H_5COO^-]_i = \frac{72/145}{1L} = 0,5 \text{ mol/l.}$$

$$(0,5) [H_3O^+]_{eq} = K_a \cdot \frac{0,1}{0,5} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l.}$$

$$(0,5) \text{ pH} = 5,40$$

Remarque : on peut aussi calculer le pH par :

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[C_6H_5COOH]_{eq}}{[C_6H_5COO^-]_{eq}}$$

(0,25) La solution B est un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée (solution tampon).

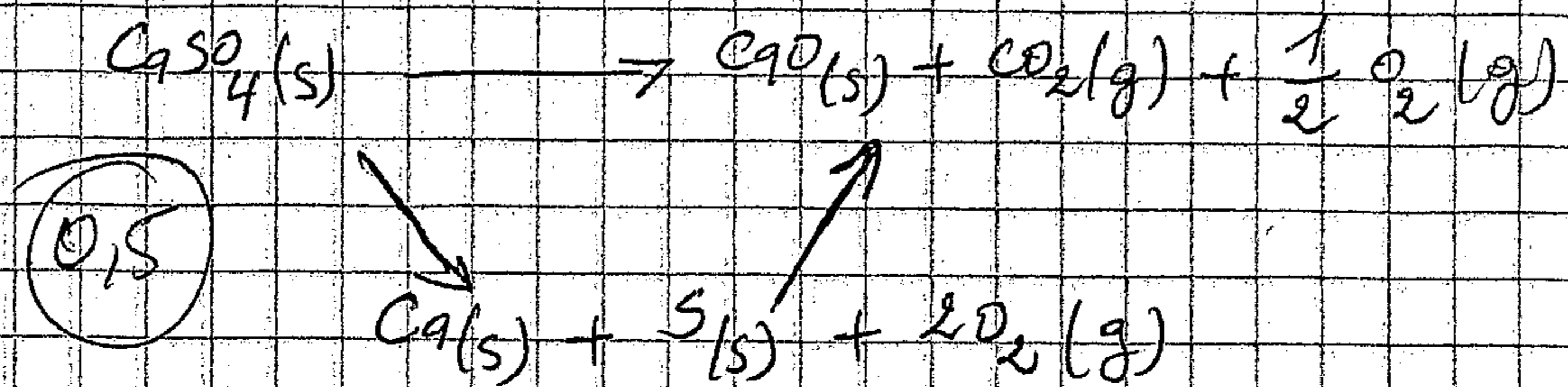
(0,25) Le pH de cette solution varie peu lors d'un ajout d'acide ou de base, tant que ces ajouts restent modérés, ou lors d'une dilution modérée.

EXERCICE 03,

(07/07)

1 - $\Delta_f H^\circ (O_2(g)) = 0$. (0,5)

2 - En consultant les données, on constate que l'enthalpie standard de formation du soufre solide est nulle. Donc le soufre est solide à l'état standard. (0,5)



4 - $\Delta_r H^\circ = ?$

Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}(\text{s})) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s}))$

$$\Delta_r H^\circ = -634,5 - 393,5 + 1431,2 = 403,2 \text{ kJ/mol}$$

II a) $n = \frac{m}{M} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ mol}$

Si après la loi des gaz parfait :

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{0,2 \cdot 8,314 \cdot 298}{1 \cdot 10^5} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,95 \text{ l.}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_2} = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{1 \times 4,95}{10} = 0,495 \text{ l.}$$

2) Evolution réversible :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \int \frac{dV}{V}$$

$$= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = -0,2 \times 8314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,495}{4,95} = 1,14 \text{ kJ}$$

$W > 0$ car c'est une compression, le gaz reçoit du travail (+).

Evolution isotherme réversible $\Delta U = 0 = W + Q$

$$Q = -W = -1,14 \text{ kJ}$$