

Table des matières

1	Introduction	1
2	La réaction totale	1
3	L'équilibre chimique	2
4	Réactions acido-basiques	4
5	Oxydo-réduction	5
6	Sujets d'oraux	7
7	Pour aller plus loin...	7

1 Introduction

Exercice 1 - Masses molaires : En s'aidant du tableau périodique, déterminer...

- le nombre d'atomes de fer contenus dans un échantillon de 100 g de fer.
- le nombre de moles d'eau contenues dans 1 L d'eau pure.
- la masse d'air contenue dans une pièce de 10 m³ à l'intérieur de laquelle règne une température de 25 °C et sous la pression atmosphérique (soit un volume molaire $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$). On admettra que l'air est composé de 20% de dioxygène et de 80% de diazote.
- la masse molaire de l'oxygène naturel sachant qu'il est constitué de 99.76% de ¹⁶O, 0.04% de ¹⁷O et 0.20% de ¹⁸O de masses molaires respectives 15.9994, 17.0041 et 18.0045 g · mol⁻¹.
- la masse molaire atomique du nickel naturel connaissant sa composition isotopique : ⁵⁸Ni 65.88% (57.93 g · mol⁻¹); ⁶⁰Ni 28.23% (59.93 g · mol⁻¹); ⁶¹Ni 1.19% (60.93 g · mol⁻¹); ⁶²Ni 3.66% (61.93 g · mol⁻¹); ⁶⁴Ni 1.04% (63.93 g · mol⁻¹).
- les proportions en masse des isotopes ³⁵Cl et ³⁷Cl du chlore sachant les masses molaires atomiques $M_{\text{Cl}} = 35.453 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_{^{35}\text{Cl}} = 34.9688 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{^{37}\text{Cl}} = 36.9659 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2 - Quelques transformations : Compléter et équilibrer les réactions suivantes.

- $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{T=125^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O}(_)$
- $_ \text{Pb}^{2+}_{(aq)} + _ \text{Br}^-_{(aq)} \rightleftharpoons _ \text{PbBr}_{2(s)}$
- $_ \text{Zn}^{2+}_{(aq)} + _ \text{PO}_4^{3-}_{(aq)} \rightleftharpoons _ \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(s)$
- $_ \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)} + _ \text{I}_2(aq) \rightleftharpoons _ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(aq)} + _ \text{I}^-_{(aq)}$
- $_ \text{C}_2\text{H}_6(g) + _ \text{O}_2(g) \rightleftharpoons _ \text{CO}_2(g) + _ \text{H}_2\text{O}(g)$
- $_ \text{CH}_4(g) + _ \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons _ \text{CHCl}_3(l) + _ \text{HCl}(g)$
- $_ \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + _ \text{Al}(s) \rightleftharpoons _ \text{Cu}(s) + _ \text{Al}^{3+}_{(aq)}$
- $_ \text{Sn}^{2+}_{(aq)} + _ \text{Fe}^{3+}_{(aq)} \rightleftharpoons _ \text{Sn}^{4+}_{(aq)} + _ \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$

Éléments de réponse :

- | | | |
|---|--|--|
| 1 - 1. 1.08×10^{24} atomes; 2. 55.6 mol; | 3. 12 kg; 4. $16.0038 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; | 5. $2 - 1. (g)$; 2. 1, 2, 1; 3. 3, 2, 1; 4. 2, 1, 1, 2; 5. 2, 7, 4, 6; 6. 1, 3, 1, 3; 7. 3, 2, 3, 2; 8. 1, 2, 1, 2. |
|---|--|--|

2 La réaction totale

Exercice 3 - Chalumeau oxyacétylénique : L'acétylène C₂H₂ est un hydrocarbure gazeux. On peut l'obtenir par réaction entre du carbure de calcium solide CaC₂ et de l'eau. Cette transformation s'accompagne de la formation d'hydroxyde de calcium solide Ca(OH)₂.

La combustion complète de l'acétylène dans le dioxygène dégage beaucoup de chaleur. C'est pourquoi cet hydrocarbure est utilisé comme combustible dans les chalumeaux oxyacétyléniques. D'autre part, la flamme étant très éclairante, cette combustion est mise en œuvre dans certaines lampes utilisées en spéléologie.

1. Préciser les réactifs et les produits dans la synthèse de l'acétylène et écrire l'équation correspondante.
2. Quels sont les tests à réaliser pour mettre en évidence le dégagement de dioxyde de carbone et la formation de l'eau lors de la combustion complète de l'acétylène.
3. Écrire l'équation de combustion de l'acétylène.

Exercice 4 - Synthèse du paracétamol : Le paracétamol est un médicament antalgique et antipyrétique de formule brute $C_8H_9O_2N$. On le prépare à partir de para-aminophénol C_6H_7ON et d'anhydride acétique $C_4H_6O_3$. L'équation de la réaction s'écrit :



Lors de la synthèse du paracétamol au laboratoire, on utilise 6.0 g de para-aminophénol en solution dans l'acide acétique et 8.0 mL d'anhydride acétique (de masse volumique $\mu = 1.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

1. Déterminer les quantités de matière de réactifs présents initialement.
2. À l'aide d'un tableau d'avancement et en supposant la réaction totale, déterminer la composition du système dans l'état final en quantité de matière.
3. En réalité, la masse de paracétamol obtenue après purification est de 5.1 g. Calculer le rendement de la réaction, égal au rapport entre la quantité de paracétamol réellement obtenue et la quantité de paracétamol théoriquement attendue. L'hypothèse de réaction totale est-elle justifiée ?

Exercice 5 - Synthèse de l'acide sulfurique : L'une des étapes de la synthèse de l'acide sulfurique est la réaction entre le sulfure d'hydrogène H_2S et le dioxyde de soufre SO_2 . Le soufre S et l'eau sont des produits de cette étape. On suppose que la réaction est totale.

1. Écrire l'équation de la réaction en utilisant les nombres stœchiométriques entiers les plus petits possibles.
2. On considère un état initial constitué de 10.0 mol de SO_2 et 8.0 mol de H_2S . À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer l'avancement maximal de la réaction et le réactif limitant, puis le bilan de matière du système dans l'état final.

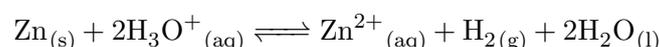
<p>Éléments de réponse :</p> <p>3 - 1. $CaC_2 + 2H_2O \rightleftharpoons C_2H_2 + Ca(OH)_2$;</p>	<p>3. $2C_2H_2 + 5O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 4CO_2$.</p> <p>4 - 2. $\xi_{\max} = 55 \times 10^{-3} \text{ mol}$.</p>	<p>5 - 2. $\xi_{\max} = 4 \text{ mol}$</p>
---	--	---

3 L'équilibre chimique

Exercice 6 - Calculs d'activité :

1. L'air contient, en première approximation, 20% de molécules de O_2 et 80% de molécules de N_2 . Sous une pression atmosphérique standard, déterminer l'activité des deux molécules.
2. On place maintenant dans un récipient isolé une mole d'air et une mole de dioxyde de carbone gazeux, le tout sous une pression atmosphérique. Déterminer l'activité des trois molécules.
3. On dissout 30 mg de sulfate de sodium hydraté ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) dans de l'eau. Le volume de la solution est de 500 mL.
 - (a) Déterminer la quantité de matière en solution en sulfate de sodium.
 - (b) Déterminer les activités des ions $Na^+_{(aq)}$ et $SO_4^{2-}_{(aq)}$.
4. Un alcool à 5% en volume contient, en première approximation, 5% d'éthanol CH_3CH_2OH en volume et 95% d'eau.
 - (a) Déterminer les masses molaires de l'éthanol et de l'eau.
 - (b) Sachant que la masse volumique de l'éthanol est de $790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, déterminer les activités de l'eau et de l'éthanol.

Exercice 7 - Calcul d'un quotient de réaction : Soit l'oxydation du métal zinc par une solution diluée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$), selon la réaction d'équation :

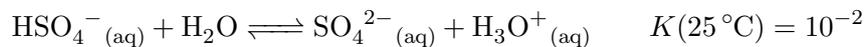


À un instant donné, on mesure les valeurs suivantes :

$$[H_3O^+] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [Zn^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [Cl^-] = 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}; P(H_2) = 20 \text{ kPa}.$$

- Déterminer l'activité de chacun des constituants du système à l'instant donné.
- En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.
- La constante d'équilibre de cette réaction est $K^0 = 2 \times 10^{25}$. Dans quel sens évolue le système ? Que dire de cette réaction chimique ?

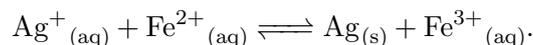
Exercice 8 - Détermination de l'état d'équilibre : On considère la transformation suivante à 25 °C :



La concentration initiale en ions hydrogènesulfate HSO_4^- vaut $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On néglige toute variation de volume.

Donner la composition finale du système si on suppose que le volume total de la solution vaut $V_0 = 1 \text{ L}$.

Exercice 9 - Autour des ions argents : Une solution de volume $V = 500 \text{ mL}$, contient des ions argent (I) Ag^+ , des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} et un dépôt d'argent en poudre. Cette solution est le siège de la réaction :



La constante d'équilibre de la réaction vaut $K^0 = 3.20$.

- On suppose qu'initialement $[\text{Ag}^+] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $n(\text{Ag}) = 10 \text{ mmol}$.
 - Calculer le quotient de réaction initial et en déduire le sens d'évolution de la réaction.
 - Dresser un tableau d'avancement et déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
 - En déduire la composition du système à l'équilibre.
 - Le taux d'avancement est le rapport entre l'avancement réel et l'avancement maximal si la réaction était totale. Le calculer pour la réaction précédente.
- On suppose qu'initialement $[\text{Ag}^+] = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $n(\text{Ag}) = 50 \text{ mmol}$.
Calculer le quotient de réaction et en déduire le sens d'évolution du système. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Exercice 10 - Numérique - Évolution de l'équilibre de formation du bromure de nitrosyle :

On envisage la réaction de formation du bromure de nitrosyle NOBr : $2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{Br}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NOBr}_{(\text{g})}$.

À la température $T_1 = 330 \text{ K}$, on introduit $n_{1,0} = 4.81 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de NO et $n_{2,0} = 1.88 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de Br_2 . La constante d'équilibre à cette température vaut $K(333 \text{ K})$ vaut 13.2.

L'avancement final ξ_f est solution de l'équation

$$\frac{a \xi_f^2}{(n_{1,0} - 2\xi_f)^2 (n_{2,0} - \xi_f)} = K$$

avec $a = 0.289 \text{ mol}$.

- Calculer numériquement l'avancement ξ_f de la réaction à l'équilibre.

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température $K(T)$ est donnée par la relation de Van't Hoff qui indique

$$\frac{d \ln K}{dT}(T) = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

où l'enthalpie standard de réaction (supposée indépendante de la température) vaut $\Delta_r H^0 = -16.2 \text{ kJ/mol}$ et $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

- À l'aide d'une intégration numérique, donner $K(T_1)$ pour $T_1 = 400 \text{ K}$.
- Comment évolue ξ_f avec la température ? Que se passe-t-il si l'enthalpie standard de réaction est positive ?

Éléments de réponse :	0.86.	0.9×10^{-3} mol.
6 - 1. 0.2 et 0.8; 2. 0.1, 0.4 et 0.5; 3. (a) 0.9×10^{-4} mol; (b) 3.6×10^{-4} et 1.8×10^{-4} ; 4. (a) $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; (b) 1 et	7 - 2. $Q = 0.5$; 3. sens direct et réaction totale.	9 - 1. $\xi_f \approx 4 \text{ mmol}$ et le taux d'avancement : $x = \xi_f/\xi_{\text{max}} \approx 0.21$; 2. $\xi_f \approx -31 \text{ mmol}$.
	8 - Avec $K = Q_f$, on trouve $\xi_f \approx$	

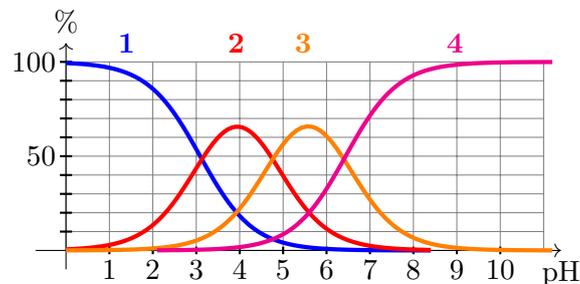
4 Réactions acido-basiques

Exercice 11 - Réaction acido-basique : On prépare 200.0 mL de solution en dissolvant 2×10^{-2} mol de chlorure d'anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_4\text{Cl}$ (qui apporte notamment des ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_4^+$) et 3×10^{-2} mol de borate de sodium NaBO_2 (qui apporte notamment des ions BO_2^-). Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs et n'influent pas dans la réaction.

- Tracer un diagramme de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples.
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange des réactifs. Calculer sa constante K_0 .

Données : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_4^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$: $\text{p}K_A = 4.5$; $\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-$: $\text{p}K_A = 9.2$.

Exercice 12 - Diagramme de distribution de l'acide citrique : L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide noté H_3A . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.



- Identifier chacune des courbes.
- En déduire les constantes $\text{p}K_{A_i}$ et K_{A_i} relatives aux trois couples mis en jeu.
- Tracer le diagramme de prédominance de l'acide citrique.
- 250.0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1.05 g d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Calculer la concentration c de la solution puis déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $\text{pH} = 4.5$.

Exercice 13 - Formes acido-basiques de l'acide tartrique : L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans de nombreuses denrées alimentaires d'origine végétale. On le notera H_2T dans cet exercice.

Une solution alimentaire contient 7.5% en masse d'acide tartrique, présent sous ses différentes formes acido-basiques. Le pH de la solution est voisin de 4.

- Calculer la concentration molaire totale en acide tartrique de la solution.
- On cherche à calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques de l'acide tartrique dans la solution.
 - Établir le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. Que peut-on en conclure sur les espèces présentes en solution.
 - En déduire les concentrations des différentes forme acido-basiques.

Données : $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3.0$; $\text{tp}K_{a,2}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4.4$; la masse volumique de la solution est assimilée à celle de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $M_{\text{acide tartrique}} = 150.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 14 - Solution commerciale d'acide chlorhydrique : L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire. Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à $P = 23\%$ en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus

par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène. P est donc un pourcentage massique en $\text{HCl}_{(g)}$ dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

La densité de la solution commerciale est $d = 1.15$. On rappelle que la densité est le rapport entre la masse volumique de l'échantillon et celle de l'eau.

Données : $M_{\text{H}} = 1.0 \text{ g/mol}$; $M_{\text{Cl}} = 35.5 \text{ g/mol}$.

1. Déterminer la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissous dans 1 L de solution commerciale.

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort.

2. Écrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.

3. Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique.

4. En déduire la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution S_0 ainsi préparée est appelée C_0 . Cette solution S_0 est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume $V_0 = 10.0 \text{ mL}$ de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$) étalon fraîchement préparée de concentration molaire $C_b = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé $V_{b,eq} = 16.2 \text{ mL}$. (Deux dosages cohérents ont été effectués).

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.

6. Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

7. Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage :

- Hélianthine : zone de virage pour pH variant de 3.1 à 4.4 ;

- Bleu de bromothymol : zone de virage pour pH variant de 6.0 à 7.6 ;

- Phénolphthaleïne : zone de virage pour pH variant de 8.2 à 10.0.

8. Déterminer la concentration molaire C_0 en ions hydronium H_3O^+ dans la solution S_0 .

9. En déduire la concentration molaire C_{com} de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.

10. À l'aide des résultats de la partie précédente, l'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

<p>Éléments de réponse :</p> <p>11 - 2. $K_0 = 10^{4.7}$.</p> <p>12 - 2. $\text{p}K_{A1} = 3.1$, $\text{p}K_{A2} = 4.8$ et $\text{p}K_{A3} = 6.4$; 4. $c = 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.</p>	<p>13 - 1. $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 2. H_2T négligeable, $[\text{HT}^-] = 0.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{T}^{2-}] = 0.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.</p> <p>14 - 1. 260 g ; 2. $\text{HCl}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow$</p>	<p>$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$; 4. 7.1 mol/L. 5. $\text{H}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $K = 10^{14}$; 6. pH = 7 ; 8. $C_0 = 1.62 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; 9. $C_{\text{com}} = 8.1 \text{ mol/L}$.</p>
--	--	--

5 Oxydo-réduction

Exercice 15 - Nombres d'oxydation : Donner le nombre d'oxydation de l'élément...

1. chrome au sein des espèces suivantes : Cr, Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

2. phosphore au sein des édifices suivants : H_3PO_4 , P_4 , P_2O_5 .

3. soufre au sein des édifices suivants : SO_3 ; H_2SO_4 ; SO_4^{2-} ; SO_2 ; S ; H_2S et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (pour ce dernier, il faut noter que deux oxygènes sont liés entre eux entre les deux atomes soufre).

4. manganèse au sein des édifices suivants : MnO_4^- ; MnO_4^{2-} ; MnO_2 ; Mn^{2+} ; Mn

5. oxygène dans les espèces O_2 , H_2O_2 et H_2O . Quels sont les couples Ox/Red de l'oxygène envisageables à partir de ces espèces précédentes ?

Exercice 16 - Potentiels d'électrodes : Déterminer le potentiel que prend, par rapport à une électrode standard à hydrogène, une électrode :

1. d'argent dans une solution de nitrate d'argent à $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. de fer dans une solution de sulfate de fer (II) à $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- de platine dans une solution contenant du sulfate de fer (II) à $c_{II} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de chlorure de fer (III) à $c_{III} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- de platine dans une solution contenant du dichromate de potassium à $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et du chlorure de chrome (III) à $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la solution ayant un pH égal à 2.0.
- de platine dans une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) à $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle barbote du dichlore sous une pression de 0.5 bar.

Données :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V};$$

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}; \quad E^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1.36 \text{ V};$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}; \quad E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$$

Exercice 17 - Équations de réaction et constantes d'équilibre : Pour chacun des couples ci-dessous, écrire les demi-équations électroniques ainsi que l'équation bilan. Préciser à chaque fois le nombre d'électrons échangés, la constante d'équilibre et le sens de la réaction favorable au niveau thermodynamique.

- $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$ ($E^0 = 0.54 \text{ V}$) et $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})$ ($E^0 = -0.76 \text{ V}$).
- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ ($E^0 = 1.33 \text{ V}$) et $\text{Br}_2(\text{aq})/\text{Br}^-(\text{aq})$ ($E^0 = 1.09 \text{ V}$).
- $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})$ ($E^0 = 0.037 \text{ V}$) et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($E^0 = 1.23 \text{ V}$).
- $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ ($E^0 = 0.68 \text{ V}$) et $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ($E^0 = 1.77 \text{ V}$).

Exercice 18 - Pile étain-mercure : On considère la pile schématisée par :



avec $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les deux solutions ont le même volume $V = 50.0 \text{ mL}$.

- Faire un schéma de la pile.
- Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes; en déduire la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement.
- Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus et la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.
- Déterminer le potentiel de chaque électrode à l'état final.

Données : $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.91 \text{ V}$; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$.

Exercice 19 - Pile de concentration : On considère une pile formée par l'association de deux demi-piles constituées toutes deux d'un fil de cuivre plongeant dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre, l'une à $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (demi pile n°1) et l'autre à $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (demi pile n°2). Une solution de nitrate d'ammonium gélifiée (NH_4^+ et NO_3^-) assure la jonction interne entre les deux demi-piles. Le métal cuivre est en excès dans chacune des demi-piles. On donne $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$.

- Faire un schéma de la pile. Déterminer ses pôles, les équations bilans des réactions se produisant dans chaque demi-pile et l'équation globale de fonctionnement de la pile. Déterminer la f.é.m. de cette pile.
- Déterminer les concentrations finales dans chaque demi-pile lorsque la pile cesse de débiter. En déduire la quantité d'électricité qui a traversé le circuit.
- Analyser les déplacements des charges à l'intérieur du pont salin.

Exercice 20 - Dosage de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium : On dose $V_0 = 10.0 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c_1 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de la solution oxydante versée pour avoir une coloration violette persistante est $V_{\text{eq}} = 12.0 \text{ mL}$. On rappelle que les ions MnO_4^- en solution ont une coloration violette alors que les ions Mn^{2+} sont incolores.

- À l'aide des potentiels standard, déterminer la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration c_0 de la solution d'eau oxygénée.

Données : $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0.68 \text{ V}$; $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$

Exercice 21 - Équilibre de dismutation de NO_2 : 1. Écrire la demi-équation de transfert électronique et la relation de Nernst correspondante pour le couple oxydoréducteur $\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}_2(\text{g})$ auquel on associe le potentiel standard E_1^0 .
Faire de même avec le couple $\text{NO}_2(\text{g})/\text{NO}_2^-(\text{aq})$ de potentiel standard E_2^0 .

2. En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se disputer en ions nitrates et nitrites suivant la réaction $2\text{NO}_2(\text{g}) + \alpha\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \beta\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \gamma\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \delta\text{H}^+$, à l'origine des pluies acides.
- Équilibrer l'équation bilan de cette réaction de dismutation.
 - Exprimer sa constante de réaction K en fonction de la pression partielle P_{NO_2} du dioxyde d'azote et des concentrations des espèces en solution aqueuse.
 - Calculer la valeur de K à 25°C .
- Données : $E_1^0 = 0.83\text{ V}$ et $E_2^0 = 0.85\text{ V}$.

Éléments de réponse :	16 - 1. 0.74 V ; 2. -0.50 V ; 3. 0.81 V ; 4. 1.04 V ; 5. 1.45 V .	2.2×10^{25} ; $Q = 4825\text{ C}$; 4. $E = 0.15\text{ V}$.
15 - 1. 0, + II, + III, + VI; 2. + V, 0, + V; 3. +VI, + VI, + VI, +IV, 0, -II, +VI; 4. +VII, +VI, + IV, +II, 0; 5. 0, - I, - II d'où $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.	17 - 1. $10^{43.3}$; 2. 10^{24} ; 3. 10^{80} ; 4. $10^{36.3}$.	19 - 1. $E = 0.03\text{ V}$; 2. $Q \approx 430\text{ C}$.
	18 - 2. $E_{\text{Hg}} = 0.97\text{ V}$; $E_{\text{Sn}} = 0.09\text{ V}$; $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$; 3. $K =$	20 - 2. $c_0 = 3 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
		21 - 2. $K = 10^{1/3}$.

6 Sujets d'oraux

Exercice 22 - Équilibre d'une réaction (Centrale) : On mélange une solution de $(0\text{H}^- + \text{Fe}^{2+})$ avec une solution de $(\text{Cr}_2\text{O}_6^{2-} + \text{K}^+)$.

Données : $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_6^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{ V}$, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{ V}$ et $E^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0.74\text{ V}$.

- Déterminer la réaction chimique.
- Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre ainsi que les potentiels à l'équilibre en fonction des concentrations.

Éléments de réponse : | 22 - 2. $K = 10^{37.3}$. |

7 Pour aller plus loin...

Exercice 23 - Synthèse du dihydrogène : Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction suivante :

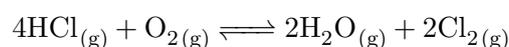


La réaction se déroule à pression constante égale à $P_T = 10\text{ bar}$. La température est également maintenue constante et la constante d'équilibre à cette température vaut $K = 15$.

Initialement, le système contient $n_{1,0} = 10\text{ mol}$ de méthane, $n_{2,0} = 30\text{ mol}$ d'eau, $n_{3,0} = 5.0\text{ mol}$ de monoxyde de carbone et $n_{4,0} = 15\text{ mol}$ de dihydrogène.

- Exprimer le quotient de réaction initial Q_0 en fonction de la pression totale P_T et des quantités de matière initiales.
- Le système est-il à l'équilibre ? Si non, prévoir son sens d'évolution.
On suppose maintenant que le système contient initialement seulement 10 moles de méthane et 10 moles d'eau.
- Déterminer l'état d'équilibre final.

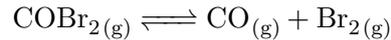
Exercice 24 - Fabrication de dichlore par le procédé Deacon : Le dichlore peut être préparé par la réaction suivante :



À température fixée et sous une pression initiale de $p = 10\text{ bar}$, on mélange une mole de dioxygène et une mole de HCl.

- Écrire le tableau d'avancement de la réaction.
- En utilisant la loi des gaz parfaits, donner la pression en fonction du temps t .
- À l'équilibre, $p_{\text{O}_2} = 2p_{\text{Cl}_2}$, en déduire l'avancement à l'équilibre et la constante de réaction K^0 .

Exercice 25 - Dissociation COBr_2 : Un récipient de volume constant V contient initialement 0,75 mol de COBr_2 , qui se décompose à une température $T = 300 \text{ K}$ maintenue constante selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre à $T = 300 \text{ K}$ vaut 10. On prendra pour les applications numériques $RT/V = 10^6 \text{ Pa/mol}$.

1. Donner l'activité de chaque gaz en fonction du nombre de mole de celui-ci, de R , de T et de V .
2. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
3. Calculer le pourcentage de COBr_2 décomposé.
4. L'équilibre précédent étant réalisé, on ajoute 0.50 mol de monoxyde de carbone. Calculer le quotient de réaction juste après l'ajout et conclure quant à l'évolution ultérieure du système. Commenter en particulier le signe de ξ_{eq} de ce nouvel équilibre.
5. Déterminer la composition du système lorsqu'un nouvel état d'équilibre est observé.

Éléments de réponse :

23 - 2. $Q_0 = 1.6$; 3. $\xi_{\text{eq}} = 3.6 \text{ mol}$.

24 - 2. $p(\xi) = (1 - \xi/2)p$; 3. $K^0 = Q \approx 2.2$.

25 - 1. $a_i = P_i/P_0 n_i RT / (VP_0) = 10n_i$;

2. $n_{\text{COBr}_2} = 0.25 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}} = n_{\text{Br}_2} = 0.5 \text{ mol}$; 5. $n_{\text{COBr}_2} = 0.35 \text{ mol}$, $n_{\text{CO}} = 0.9 \text{ mol}$, $n_{\text{Br}_2} = 0.4 \text{ mol}$.