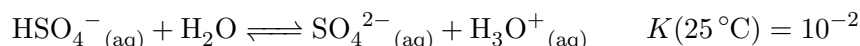


Colle n° 20 : Chimie 2

Exercice 1 - 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.

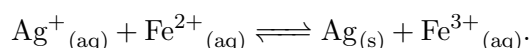
Exercice 2 - Détermination de l'état d'équilibre : On considère la transformation suivante à 25°C :



La concentration initiale en ions hydrogénosulfate 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 $V_0 = 1 \text{ L}$.

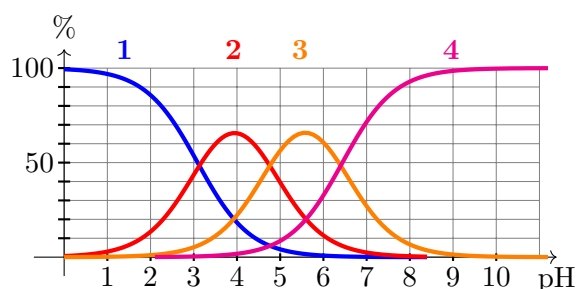
Exercice 3 - Autour des ions argents : Une solution de volume $V = 500 \text{ mL}$, contient des ions argent (I) Ag^+ , des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} et un dépôt d'argent en poudre. Cette solution est le siège de la réaction :



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

1. 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 $n(\text{Ag}) = 10 \text{ mmol}$.
 - (a) Calculer le quotient de réaction initial et en déduire le sens d'évolution de la réaction.
 - (b) Dresser un tableau d'avancement et déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.
 - (c) En déduire la composition du système à l'équilibre.
 - (d) 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.
2. 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 4 - 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.



1. Identifier chacune des courbes.
2. 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 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. Calculer la concentration c de la solution puis déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4.5$.

Exercice 5 - 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 formes acido-basiques.

Données : $pK_{a,1}(H_2T/HT^-) = 3.0$; $tpK_{a,2}(HT^-/T^{2-}) = 4.4$; la masse volumique de la solution est assimilée à celle de l'eau $\rho_{eau} = 1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $M_{acide\ tartrique} = 150.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 6 - Réactions d'oxydo-réduction : Donner l'équation bilan des réactions suivantes :

- Réduction du Fer par le Chrome (couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$).
- Réduction du Manganèse par le sodium (couples Na^+/Na et MnO_4^-/Mn^{2+}).
- Oxydation de l'eau (couples CH_3COOH/CH_3CH_2OH et O_2/H_2O)

Exercice 7 - 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 $E^0(Cu^{2+}/Cu) = 0.34 \text{ V}$.

- 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 8 - 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 $V_{eq} = 12.0 \text{ mL}$. 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 : $E^0(O_2/H_2O_2) = 0.68 \text{ V}$; $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ V}$

Exercice 9 - Équilibre de dismutation de NO_2 : 1. Écrire la demi-équation de transfert électronique et la relation de Nernst correspondante pour le couple oxydoréducteur $NO_3^-(aq)/NO_2(g)$ auquel on associe le potentiel standard E_1^0 .

Faire de même avec le couple $NO_2(g)/NO_2^-(aq)$ de potentiel standard E_2^0 .

- En présence d'eau le dioxyde d'azote peut se dismuter en ions nitrates et nitrites suivant la réaction $2NO_2(g) + \alpha H_2O \rightleftharpoons \beta NO_3^-(aq) + \gamma NO_2^-(aq) + \delta H^+$, 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 $E_2^0 = 0.85 \text{ V}$.