

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	Pour aller plus loin...	7
7	Sujets d'oraux	8

1 Introduction

Exercice 1 - Masses molaires : En s'a 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 ^{16}O , 0.04% de

^{17}O et 0.20% de ^{18}O de masses molaires respectives 15.9994, 17.0041 et $18.0045 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- la masse molaire atomique du nickel naturel connaissant sa composition isotopique :
 ^{58}Ni 65.88% ($57.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ^{60}Ni 28.23% ($59.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ^{61}Ni 1.19% ($60.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ^{62}Ni 3.66% ($61.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); ^{64}Ni 1.04% ($63.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- les proportions en masse des isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl 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.

- $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \xrightarrow{T=125^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O}(\underline{\hspace{1cm}})$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Br}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{PbBr}_{2(\text{s})}$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{PO}_4^{3-}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{s})}$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{I}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{I}^-_{(\text{aq})}$

- $\underline{\hspace{1cm}} \text{C}_2\text{H}_6_{(\text{g})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{CO}_{2(\text{g})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{CH}_4_{(\text{g})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Cl}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{CHCl}_{3(\text{l})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{HCl}_{(\text{g})}$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Al}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{Cu}_{(\text{s})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}$
- $\underline{\hspace{1cm}} \text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \underline{\hspace{1cm}} \text{Sn}^{4+}_{(\text{aq})} + \underline{\hspace{1cm}} \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$

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. $58.74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; 6. $x_{^{35}\text{Cl}} = 75.8\%$.

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.

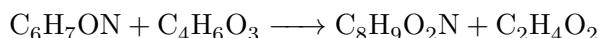
2 La réaction totale

Exercice 3 - Chalumeau oxyacétylénique : L'acétylène C_2H_2 est un hydrocarbure gazeux. On peut l'obtenir par réaction entre du carbure de calcium solide CaC_2 et de l'eau. Cette transformation s'accompagne de la formation d'hydroxyde de calcium solide $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

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 antipyrrétique 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 :



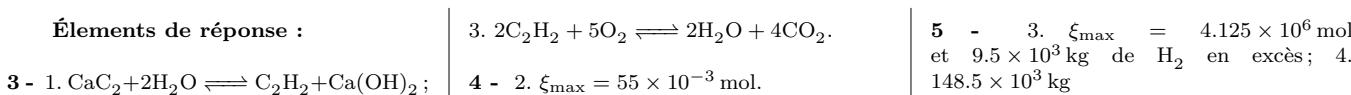
Lors de la synthèse du paracétamol au laboratoire, on utilise 6.0 g de para-aminophénol en solution dans l'acide acétique et 8.0 mL d'anhydride acétique (de masse volumique $\mu = 1.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

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 - La fusée Ariane 5 : Le décollage de la fusée Ariane 5 est assuré par l'étage d'accélération à poudre (EAP) formé de deux propulseurs à poudre.

L'étage principal cryotechnique (EPC) permet d'assurer la propulsion de la fusée après son décollage jusqu'à une altitude comprise, selon la mission, entre 130 et 420 km. Il est équipé de deux réservoirs contenant 132 tonnes de dioxygène liquide et 26 tonnes de dihydrogène liquide, qui vont réagir totalement pour former de l'eau en alimentant un moteur Vulcain. Le réactif en excès permet de refroidir le moteur.

1. Déterminer les quantités de réactifs présents initialement dans l'étage principal cryotechnique.
2. Écrire l'équation de la réaction entre le dioxygène et le dihydrogène.
3. À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif en excès et la masse en excès.
4. Calculer la masse d'eau éjectée.



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.
 - Déterminer la quantité de matière en solution en sulfate de sodium.
 - 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.
 - Déterminer les masses molaires de l'éthanol et de l'eau.
 - 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 ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$), selon la réaction d'équation :



À un instant donné, on mesure les valeurs suivantes :

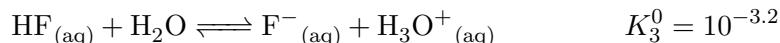
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{Zn}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{Cl}^-] = 400 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}; P(\text{H}_2) = 20 \text{ kPa}.$$

1. Déterminer l'activité de chacun des constituants du système à l'instant donné.
2. En déduire la valeur du quotient de réaction à cet instant.
3. 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 - Réactions en solution aqueuse : On s'intéresse à une solution aqueuse obtenue à 298 K par mélange de 100 mL d'acide éthanoïque CH_3COOH (concentration initiale $c_1 = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et de 100 mL d'ions fluorure F^- (concentration initiale $c_2 = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). La réaction susceptible de se produire s'écrit :

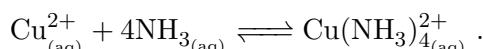


On donne les constantes d'équilibres K_2^0 et K_3^0 relatives aux équilibres suivants à 298 K :



1. Exprimer la constante d'équilibre notée K_1^0 relative au premier équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre puis en fonction de K_2^0 et K_3^0 .
2. Déterminer la composition du mélange (réaction 1) à l'état d'équilibre.

Exercice 9 - Équilibre de complexation : On considère à 298 K un bêcher contenant 20 mL d'ammoniac de concentration $c = 1.0 \text{ mol/L}$ dans lequel on ajoute 30 mL d'une solution d'ion Cu^{2+} à la concentration $c_1 = 0.010 \text{ mol/L}$. La constante d'équilibre est $K(298 \text{ K}) = 4.0 \times 10^{12}$. L'équation bilan de la réaction est :



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ appartient à une classe d'édifices atomiques particuliers nommés « complexes ».

1. Écrire la constante d'équilibre de la réaction.
2. On suppose la réaction quasi-totale. Donner une expression approchée de K .
3. En déduire la quantité de matière restante en Cu^{2+} . L'hypothèse précédente est-elle valide ?
4. Donner toutes les concentrations 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 $\text{NO}_{(\text{g})} + \text{Br}_2_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NOBr}_{(\text{g})}$.

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 $a = 0.289 \text{ mol}$.

1. 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.

2. À l'aide d'une intégration numérique, donner $K(T_1)$ pour $T_1 = 400 \text{ K}$.
3. 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.	8 - 1. $K_1^0 = \frac{K_2^0}{K_3^0} = 10^{-1.6}$; 2. $\xi_f \approx 0.01 \text{ mol}$.
6 - 1. 0.2 et 0.8; 2. 0.1, 0.4 et 0.5; 3. (a) $0.9 \times 10^{-4} \text{ mol}$; (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 - 3. $7.5 \times 10^{-14} \text{ mol}$.

4 Réactions acido-basiques

Exercice 11 - Réaction acido-basique : On prépare 200.0 mL de solution en dissolvant $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 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 $3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 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.

1. Tracer un diagramme de prédominance des espèces acides et basiques des deux couples.
2. 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 - Les couples du CO_2 :

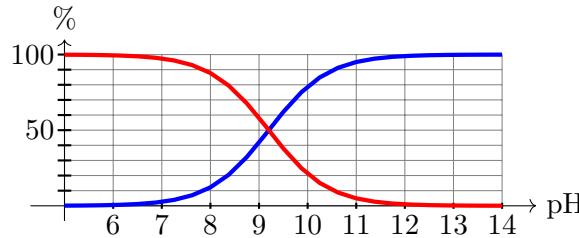
1. Écrire les équilibres liant les espèces de couples $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
2. Exprimer les constantes d'acidités associées aux deux couples en fonction des concentrations.
3. Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
4. Écrire la réaction entre H_2CO_3 et l'eau pour produire CO_3^{2-} . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?
5. Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S1, S2 et S3 caractérisées par :

- (a) $\text{pH}(\text{S1}) = 3.20$. (c) $[\text{HO}^-]_{\text{S3}} = 5.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.
(b) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S2}} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$.

Données : $\text{p}K_{A1} = 6.4$; $\text{p}K_{A2} = 10.3$.

Exercice 13 - Diagramme de distribution de l'ammoniac : Le diagramme de distribution des espèces acide et basique du couple ion ammonium/ammoniac $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est représenté ci-dessous.

1. Identifier l'espèce chimique correspondant à chaque des 2 courbes.
2. Préciser pour quelle valeur du pH on a la relation : $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$.
3. En déduire le $\text{p}K_A$ puis le K_A du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.



Exercice 14 - Solution commerciale d'acide chlorhydrique : L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(\text{g})}$ 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 $\text{HCl}_{(\text{g})}$ 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 ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) 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 $V_{b,\text{eq}} = 16.2 \text{ mL}$. (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 ?

Éléments de réponse : 11 - 2. $K_0 = 10^{4.7}$. 12 - 4. $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$, $K = 10^{-16.7}$; 5. a. H_2CO_3 , b.	13 - 3. $K_A = 10^{-9.2}$. 14 - 1. 260 g; 2. $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow$	HCO_3^- , c. CO_3^{2-} . $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}; 4. 7.1 \text{ mol/L. } 5.$ $\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}, K = 10^{14}$; 6. pH = 7; 8. $C_0 = 1.62 \times 10^{-2} \text{ mol/L; } 9.$ $C_{\text{com}} = 8.1 \text{ mol/L.}$
---	---	---

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 $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. 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 $c_{III} = 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. 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.
5. 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 :

$$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V};$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V};$$

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

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

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

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.

- $I_{2(aq)}/I_{-(aq)}$ ($E^0 = 0.54$ V) et $Zn^{2+}_{(aq)}/Zn_{(s)}$ ($E^0 = -0.76$ V).
- $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}/Cr^{3+}_{(aq)}$ ($E^0 = 1.33$ V) et $Br_{2(aq)}/Br_{-(aq)}$ ($E^0 = 1.09$ V).
- $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3CH_2OH_{(aq)}$ ($E^0 = 0.037$ V) et $O_2(g)/H_2O_{(l)}$ ($E^0 = 1.23$ V).
- $O_2(g)/H_2O_{2(aq)}$ ($E^0 = 0.68$ V) et $H_2O_{2(aq)}/H_2O_{(l)}$ ($E^0 = 1.77$ 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 : $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0.91$ V ; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15$ V.

Exercice 19 - Réactions d'oxydoréduction :

- On mélange 10 mL de solution de chlorure d'étain (II) à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL de solution de chlorure de fer (III) également à $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.
- On plonge un fil d'argent dans une solution de chlorure de fer (III) à $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

Données : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$ V ; $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15$ V ; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80$ V.

Exercice 20 - Étude d'un alliage : Les laitons sont des alliages très répandus et utilisés depuis le Moyen Age. Ils sont composés de cuivre et de zinc et éventuellement d'autres métaux à l'état de traces. Soit $\%m_{\text{Cu}}$ le pourcentage massique du cuivre et $\%m_{\text{Zn}}$ le pourcentage massique du zinc dans un laiton. Les laitons commerciaux les plus communs sont : le laiton 70/30 ($\%m_{\text{Cu}} = 70\%$) et le laiton 60/40 ($\%m_{\text{Cu}} = 60\%$). On se propose de réaliser un contrôle qualité, c.à.d de vérifier la teneur en cuivre d'un laiton commercial.

Pour cela, on oxyde de fil de laiton de 1.00 g par une solution commerciale d'acide nitrique concentrée en léger excès. La réaction d'oxydation est violente et on note un fort dégagement de vapeurs rousses. Lorsque la réaction est terminée, on place la solution obtenue dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. Dans cette solution S, l'élément cuivre est sous la forme Cu^{2+} .

On donne : $M(\text{N}) = 14 \text{ g/mol}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$ $M(\text{Cu}) = 63.5 \text{ g/mol}$ $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g/mol}$

$E^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})/\text{NO}(\text{g})) = 0.96$ V ; $E^0(\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})) = 0.34$ V ; $E^0(\text{Zn}^{2+}(\text{aq})/\text{Zn}(\text{s})) = -0.76$ V ;

$E^0(\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})) = 0.54$ V ; $E^0(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = 0.080$ V ; $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})) = 0.89$ V.

- En écrivant d'abord les demi-équations rédox, écrire les équations bilan de l'oxydation du cuivre et du zinc par l'acide nitrique. Ces réactions peuvent-elles être considérées comme totales ?
- Dans l'hypothèse où il s'agit d'un laiton 70/30, quel volume minimal de solution commerciale d'acide nitrique de concentration 10 mol/L est nécessaire à l'oxydation complète du fil de laiton de masse 1.00 g ?

On prélève 10.0 mL de solution S que l'on place dans un erlenmeyer dans lequel un excès d'iodure de potassium est ajouté. Un précipité d'iodure de cuivre I se forme et la solution est de couleur brune.

- Écrire la réaction, notée (1), de réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures I^- . Les couples en jeu sont $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}(\text{s})$ et $\text{I}_3^-(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$. Montrer qu'on peut la considérer totale.

Les ions triiodures I_3^- formés par la réaction (1) sont ensuite dosés par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0.100 mol/L. Le volume versé à l'équivalence est $V_{\text{eq}} = 11.1$ mL. A la fin du dosage, la solution est incolore.

- Écrire l'équation bilan, notée (2), de la réaction de dosage des ions triiodures par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et vérifier qu'elle peut être considérée totale.

5. Calculer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution S. Déterminer le pourcentage massique $\%m_{\text{Cu}}$ du cuivre dans le laiton commercial.

Exercice 21 - Pile acide nitreux-mercure : On considère un pile constituée de l'association des deux demi-piles suivantes : $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ et $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$. La f.e.m. standard (pour des concentrations égales à 1 mol/L) est égale à 0.02 V.

1. Écrire les deux demi-équations relatives aux deux couples.
2. En déduire la réaction spontanée se produisant dans la pile sachant que les ions Hg_2^{2+} sont oxydés en ions Hg^{2+} .
3. Faire un schéma de la pile en précisant l'anode et la cathode ainsi que le mouvement des électrons.
4. Quelle est la valeur de $E^0(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+})$ sachant que $E^0(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2) = 0.94$ V.
5. Lors du fonctionnement de la pile, il y a formation de 6×10^{-3} mol d'ions Hg^{2+} , déterminer les variations des quantités de matière des autres réactifs et produits.

Éléments de réponse :

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 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

16 - 1. 0.74 V; 2. -0.50 V; 3. 0.81 V; 4.

1.04 V; 5. 1.45 V.

17 - 1. $10^{43.3}$; 2. 10^{24} ; 3. 10^{80} ; 4. $10^{36.3}$.

18 - 2. $E_{\text{Hg}} = 0.97$ V; $E_{\text{Sn}} = 0.09$ V; $2\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + \text{Sn}^{4+}$; 3. $K = 2.2 \times 10^{25}$; $Q = 4825$ C; 4. $E = 0.15$ V.

19 - 1. $K = 4.6 \times 10^{20}$, $E = 0.15$ V; 2.

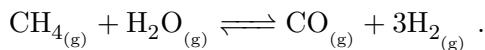
$K = 3.2$, $\xi_f = 44 \times 10^{-3}$ mol · L⁻¹, $E = 0.72$ V.

20 - 2. $V = n_{\text{NO}_3^-}/c = 1.04$ mL; 5. $n_{\text{Cu}^{2+}}^0 = 1.1 \times 10^{-2}$ mol.

21 - 4. 0.92 V; 5. $\xi_f = 3 \times 10^{-3}$ mol.

6 Pour aller plus loin...

Exercice 22 - Synthèse du dihydrogène : Un mode de préparation industrielle du dihydrogène met en jeu la réaction suivante :

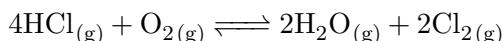


La réaction se déroule à pression constante égale à $P_T = 10$ bar. La température est également maintenue constante et la constante d'équilibre à cette température vaut $K = 15$.

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

1. Exprimer le quotient de réaction initial Q_0 en fonction de la pression totale P_T et des quantités de matière initiales.
2. 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.
3. Déterminer l'état d'équilibre final.

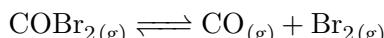
Exercice 23 - Fabrication de dichlore par le procédé Deacon : Le dichlore peut être préparé par la réaction suivante :



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

1. Écrire le tableau d'avancement de la réaction.
2. En utilisant la loi des gaz parfaits, donner la pression en fonction du temps t .
3. 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 24 - Dissociation COBr_2 : Un récipient de volume constant V contient initialement 0,75 mol de COBr_2 , qui se décompose à une température $T = 300$ K maintenue constante selon la réaction suivante :



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

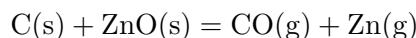
1. Donner l'activité de chaque gaz en fonction du nombre de mole de celui-ci, de R , de T et de V .
2. Déterminer la composition du système à l'équilibre.

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 quand 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 : 22 - 2. $Q_0 = 1.6$; 3. $\xi_{\text{eq}} = 3.6$ mol.	23 - 2. $p(\xi) = (1 - \xi/2)p$; 3. $K^0 = Q \approx 2.2$. 24 - 1. $a_i = P_i/P_0 n_i RT/(V P_0) = 10 n_i$;	2. $n_{\text{COBr}_2} = 0.25$ mol, $n_{\text{CO}} = n_{\text{Br}_2} = 0.5$ mol; 5. $n_{\text{COBr}_2} = 0.35$ mol, $n_{\text{CO}} = 0.9$ mol, $n_{\text{Br}_2} = 0.4$ mol.
--	---	--

7 Sujets d'oraux

Oral 1 - CCINP - Expérience Solzinc : On considère l'équation chimique



On se place dans un four initialement vide, dans lequel on place n_0 moles de carbone C et d'oxyde de zinc ZnO. On se place à $T = 1000$ K, on considère un volume de $V = 0.1$ m³ et la constante d'équilibre à cette température vaut $K \approx 1$.

1. Quelle pression dans le four une fois l'équilibre atteint ? En déduire ξ_{max} à l'équilibre.
2. En fait, $n_0 = 0.5$ mol. Que se passe-t-il ? Quelle est la pression à la fin de l'expérience ?

On rappelle la constante des gaz parfaits $R = 8.314$ J/K/mol.

Oral 2 - CCINP - Pile alcaline : On souhaite étudier une pile mettant en jeu les couples du zinc ZnO/Zn et du manganèse MnO₂/MnO(OH). La réaction a lieu en milieu très basique.

1. Donner les nombres d'oxydations du zinc dans les deux espèces.
2. Donner les nombres d'oxydations du manganèse dans les deux espèces.
3. Donner les demi-équations et préciser le rôle oxydant/réducteur de chaque espèce. Attention, la réaction a lieu en milieu très basique.
4. Donner l'équation de la pile.
5. Donner le potentiel de chaque électrode à l'aide la formule de Nernst.

Données : $E^0(\text{ZnO/Zn}) = -0.34$ V et $E^0(\text{MnO(OH)/MnO}_2) = 0.6$ V.

Oral 3 - Centrale - Équilibre d'une réaction : On mélange une solution de $(\text{OH}^- + \text{Fe}^{2+})$ avec une solution de $(\text{Cr}_2\text{O}_6^{2-} + \text{K}^+)$.

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

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

Éléments de réponse : 1 - 1. 1.2 mol; 2. 0.83 bar.

2 - 1. +II et 0, 2. +IV et +III; 4. $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{MnO(OH)} + \text{ZnO}$.	3 - 2. $K = 10^{37.3}$.
---	---------------------------------