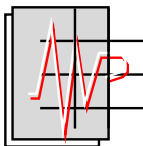




institut
universitaire de
technologie 1
GRENOBLE 1



DÉPARTEMENT
MESURES PHYSIQUES
OPTION TECHNIQUES INSTRUMENTALES
OPTION MATERIAUX ET CONTROLES PHYSICO-CHIMIQUES

UNIVERSITÉ
JOSEPH FOURIER
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

Correction du test de chimie N°1

9 Octobre 2004

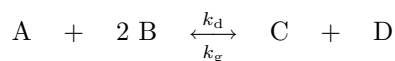
1. Écrire, en utilisant les symboles appropriés, l'équilibre de dissolution du chlorure de magnésium solide $\text{MgCl}_2(\text{s})$ dans une solution aqueuse.

Réponse : $\text{MgCl}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^{-}(\text{aq})$

2. Quel est l'état final d'une réaction non inversible ?

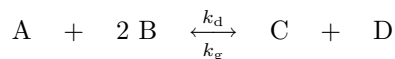
Réponse : réaction totale, disparition d'un (ou de plusieurs) réactifs (lorsqu'ils sont initialement présents dans des proportions stœchiométriques).

3. Établir, en fonction de la variation temporelle du nombre de moles d'espèce A, B et C, l'expression de la vitesse $v(t)$ d'une réaction élémentaire, qui se déroule au sein d'une phase homogène selon :



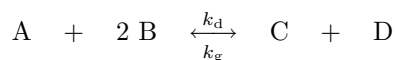
Réponse : $v(t) = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{dN_C}{dt} = \frac{dN_D}{dt}$

4. Établir, en fonction de la concentration des espèces A, B et C, l'expression de la vitesse $v(t)$ d'une réaction élémentaire, qui se déroule au sein d'une phase homogène selon :



Réponse : $v(t) = k_d c_A c_B^2 - k_g c_C c_D$

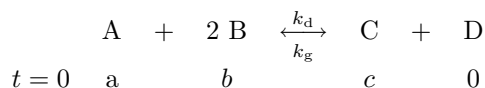
5. Donner les conditions pour lesquelles la réaction :



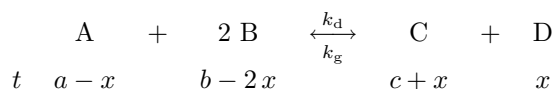
est cinétiquement irréversible. Quelle est, dans ce cas, l'expression de la vitesse $v(t)$ de la réaction ?

Réponse : la vitesse de la réaction peut s'écrire : $v(t) = v_d(t) - v_g(t)$. Elle sera cinétiquement irréversible lorsque $v_g(t) \ll v_d(t)$. Dans ce cas $v(t) \approx v_d(t) = k_d c_A c_B^2$.

6. Indiquer, en dessous de la réaction suivante, quel sera la concentration de chaque espèce au temps t .



Réponse :



7. L'énergie potentielle d'une espèce i s'exprime selon :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Indiquer les unités des différentes grandeurs de cette expression.

Réponse : μ_i et μ_i^0 s'expriment en J mol^{-1} , R en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, T en K et a_i n'a pas de d'unité.

8. Quel état thermodynamique standard choisit-on habituellement pour un gaz ? Que choisit-on alors comme valeur de l'énergie potentielle chimique standard correspondante ? Donner un exemple.

Réponse : gaz pur, considéré comme idéal, à la pression standard de 1 bar. Exemple : Argon ou dioxygène pur à la pression de 1 bar $\mu_{\text{Ar}}^0 = \mu_{\text{O}_2}^0 = 0$.

9. Quelle définition peut on donner d'une solution idéale ?

Réponse : solution dans laquelle il n'y pas d'interaction entre les différentes espèces.

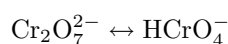
10. Quelle grandeur est habituellement utilisée pour représenter l'activité a_i d'une espèce i dans une solution solide idéale ?

Réponse : la fraction molaire. $a_i = x_i = n_i/n_T$ où n_i représente le nombre de moles de l'espèce i et n_T le nombre total de moles.

11. Quelle définition peut on donner du coefficient d'activité ?

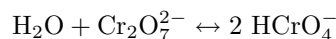
Réponse : le coefficient d'activité rend compte des l'interactions entres espèces au sein d'une solution réelle.

12. Équilibrer la réaction :

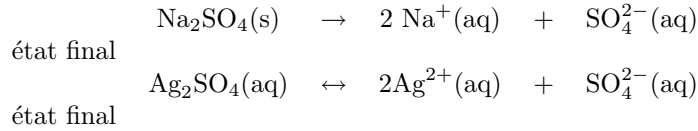


qui se déroule au sein d'une phase aqueuse.

Réponse :

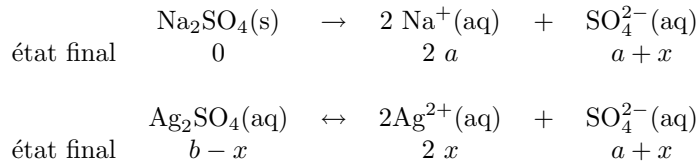


13. Faire figurer le nombre de moles en présence à l'état final sous les réactions suivantes :

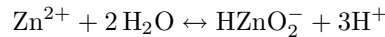


On appellera a le nombre initial de moles de $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ et b le nombre initial de moles de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq})$.

Réponse :



14. Exprimer la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction :

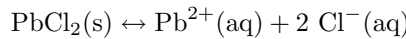


en fonction des enthalpies standard et des activités des différentes espèces.

Réponse :

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= 3\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{HZnO}_2^-} - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{Zn}^{2+}} \\ &= 3\mu_{\text{H}^+}^\circ + \mu_{\text{HZnO}_2^-}^\circ - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ + RT \ln \frac{(a_{\text{H}^+}^3) a_{\text{HZnO}_2^-}}{(a_{\text{Zn}^{2+}}) a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \end{aligned}$$

15. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction :



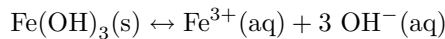
en fonction des activités des différentes espèces. Que peut-on dire de l'activité de $\text{PbCl}_2(\text{s})$?

Réponse :

$$K = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}(\text{aq})} a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^2}{a_{\text{PbCl}_2(\text{s})}} \approx \{c_{\text{Pb}^{2+}}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}^2$$

$$a_{\text{PbCl}_2(\text{s})} = 1 \quad (\text{solide seul dans sa phase } a_i = x_i = 1)$$

16. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction :

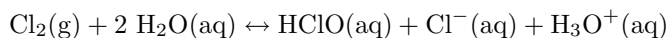


en fonction des énergies potentielles standard des différentes espèces.

Réponse :

$$K = \exp \left(\frac{\mu_{\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})}^\circ - \mu_{\text{Fe}^{3+}(\text{aq})}^\circ - 3\mu_{\text{OH}^-(\text{aq})}^\circ}{RT} \right)$$

17. On considère l'équilibre de dissolution du dichlore gazeux dans une solution aqueuse diluée selon :



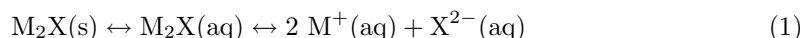
Exprimer la constante de cet équilibre en fonction des activités puis des concentrations des différentes espèces en solution et de la pression partielle du dichlore.

Réponse :

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})} a_{\text{HClO}(\text{aq})} a_{\text{Cl}^-(\text{aq})}}{a_{\text{Cl}_2(\text{g})} a_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})}^2} \approx \frac{\{c_{\text{H}_3\text{O}^+}\} \{c_{\text{HClO}}\} \{c_{\text{Cl}^-}\}}{\{P_{\text{Cl}_2}\}}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})} = 1 \text{ (solvant d'une solution diluée } a_i = x_i \approx 1).$$

18. Un composé M_2X solide, seul dans sa phase, se dissout, dans une solution aqueuse jusqu'à saturation, selon :



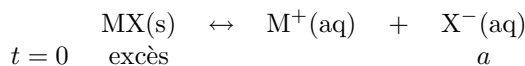
Montrer que le produit des activités $(a_{\text{M}^+}^2)(a_{\text{X}^{2-}})$ a, à température fixée, une valeur constante. Comment l'appelle-t-on ?

Réponse :

$$K_1 = \frac{a_{\text{M}_2\text{X}(\text{aq})}}{a_{\text{M}_2\text{X}(\text{s})}} = a_{\text{M}_2\text{X}(\text{aq})} \quad (a_{\text{M}_2\text{X}(\text{s})} = 1; \text{ solide seul dans sa phase } a_i = x_i = 1)$$

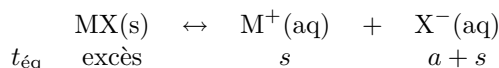
$$K_2 = \frac{(a_{\text{Cl}^-}) a_{\text{M}^+}^2}{a_{\text{M}_2\text{X}(\text{aq})}} \Rightarrow K_1 K_2 = K = (a_{\text{Cl}^-}) a_{\text{M}^+}^2 \quad (\text{Produit de solubilité})$$

19. On dissout, jusqu'à saturation, un composé MX dans une solution qui contient initialement l'ion X^- à la concentration adimensionnelle a selon :



Indiquer, au dessous de la réaction, quel sera la concentration de chaque espèce à l'équilibre. Comment, connaissant la valeur de son produit de solubilité K_s , calculer la valeur de la solubilité s du composé $\text{MX}(\text{s})$ dans cette solution.

Réponse :



$$K_s = \{c_{\text{X}^-}\} \{c_{\text{M}^+}\} = s(s + a)$$

la solubilité s du composé MX est solution de l'équation du second degré :

$$s^2 + a s - K_s = 0$$

20. Donner l'expression de l'énergie potentielle électrochimique $\tilde{\mu}_i$ d'une espèce i de charge z . Indiquer le nom et les les unités des différentes grandeurs de cette expression.

Réponse :

$$\tilde{\mu} = \mu + z F \phi \Rightarrow \text{J mol}^{-1} = \text{J mol}^{-1} + \text{Cb mol}^{-1} \times \text{V}$$

$\tilde{\mu}_i$ est l'énergie potentielle électrochimique, μ l'énergie potentielle chimique de l'espèce i . Ces deux énergies s'expriment en J mol^{-1} , F le Faraday s'exprime en Cb mol^{-1} , ϕ le potentiel électrique de la phase dans laquelle se trouve l'espèce i s'exprime en Volt et z le nombre algébrique qui correspond à la charge portée par l'espèce i n'a pas d'unité.