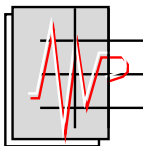


institut
universitaire de
technologie 1
GRENOBLE 1



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

UNIVERSITÉ
JOSEPH FOURIER
SCIENCES. TECHNOLOGIE. MÉDECINE



Nom :	Prénom :
Groupe :	N° de place :

Correction du test de chimie N°1

Jeuudi 20 Octobre 2005

*Durée 30 minutes. Documents et calculatrice interdits. Le sujet comporte 4 pages.
Répondre dans l'espace laissé libre à la suite des questions.*

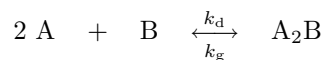
1. Écrire, en utilisant les symboles appropriés, l'équilibre de dissolution du dioxygène gazeux dans une solution aqueuse.

Réponse : $O_2(g) \leftrightarrow O_2(aq)$

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

Réponse : L'état final d'une réaction inversible est un équilibre.

3. Établir l'expression de la vitesse $v(t)$ d'une réaction élémentaire, qui se déroule au sein d'une phase homogène selon :



en fonction de la variation temporelle de la concentration des espèce A, B et A_2B , puis en fonction des paramètres cinétiques et des concentrations des espèces A, B et A_2B .

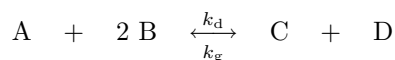
Réponse : $v(t) = -\frac{dc_A}{2dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_{A_2B}}{dt} = k_d c_A^2 c_B - k_g c_{A_2B}$

4. Établir, en fonction des paramètres cinétiques et des concentrations des espèces A, B, l'expression de la variation temporelle de la concentration de l'espèce B qui participe aux étapes réactionnelles élémentaires suivantes :



Réponse : $\frac{dc_B}{dt} = v_1(t) - v_2(t) = k_1 c_A^2 - k_2 c_B$

5. Donner les conditions pour lesquelles la réaction :



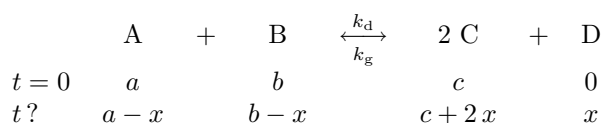
est cinétiquement réversible.

Réponse : La réaction ci-dessus dont la vitesse s'écrit :

$$v(t) = v_d(t) - v_g(t) = k_d c_A c_B^2 - k_g c_C c_D$$

est cinétiquement réversible lorsque : $v(t) \ll v_d(t)$ et $v(t) \ll v_g(t)$.

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



7. Donner l'expression de l'énergie potentielle chimique μ_i d'une espèce i . Indiquer la signification et les unités des différent termes de cette expression.

Réponse : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ où μ_i et μ_i° s'expriment en J mol^{-1} , T est la température en K, et R la constante des gaz parfaits qui s'exprime en $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

8. Les énergies potentielles standard des éléments du tableau de Mendeleïev sont en général choisies égales à zero. Quelle sont les exceptions ?

Réponse : Les exceptions sont :

- les éléments O, N, Cl, H, Br, qui participent à la formation de gaz naturellement diatomiques et pour lesquels on a choisi ($\mu_{\text{O}_2(\text{g})} = \mu_{\text{N}_2(\text{g})} = \mu_{\text{Cl}_2(\text{g})} = \mu_{\text{H}_2(\text{g})} = \mu_{\text{Br}_2(\text{g})} = 0$),
 - l'élément I, qui participe à la formation d'un solide naturellement diatomique pour lequel on a choisi ($\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = 0$),
 - le mercure métal naturellement liquide à la température de 25°C et pour lequel on a choisi ($\mu_{\text{Hg}(\text{l})} = 0$).
-

9. Quelle grandeur est habituellement utilisée pour représenter l'activité a_i d'un gaz idéal ?

Réponse : sa pression partielle addimensionnelle $\{P_i\} = \frac{P_i}{P_i^\circ}$ où P_i est la pression partielle du gaz parfait et P_i° la pression standard qui vaut 1 bar.

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

Réponse : sa molarité addimensionnelle $\{c_i\} = \frac{c_i}{c_i^\circ}$ ou sa molalité addimensionnelle $\{m_i\} = \frac{m_i}{m_i^\circ}$. Dans ces expressions c_i la molarité s'exprime en mol L^{-1} et c_i° la molarité standard vaut 1 mol L^{-1} , m_i est la molalité et s'exprime en mol kg^{-1} et m_i° la molalité standard vaut 1 mol kg^{-1} .

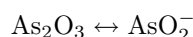
11. Expliquer pourquoi l'approximation $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ peut être effectuée dans les solutions diluées aqueuses.

Réponse : Dans les solution idéales l'activité a_i d'une espèce présente au sein d'une solution est égale à sa fraction molaire. Les solutions diluées aqueuses se comportent comme des solutions idéales et dans ces solutions $a_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$.

12. Expliquer pourquoi l'activité d'un solide pur est égale à l'unité

Réponse : Dans les solution idéales solides l'activité a_i d'une espèce présente au sein d'une solution est égale à sa fraction molaire qui vaut 1 lorsque le solide est pur $a_s = x_s = 1$.

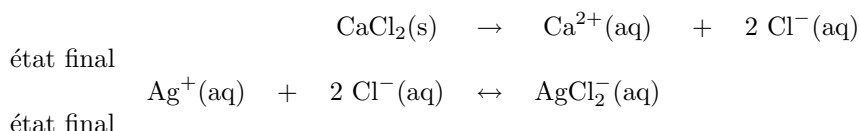
13. Équilibrer la réaction :



qui se déroule au sein d'une phase aqueuse.

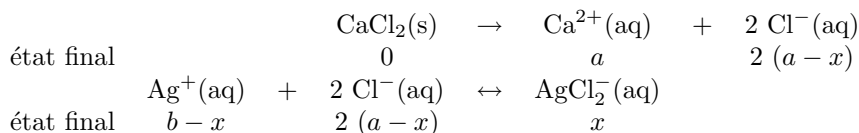
Réponse : $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{AsO}_2^- + 2 \text{H}^+$.

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

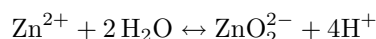


On appellera a le nombre initial de moles de $\text{CaCl}_2(\text{s})$ et b le nombre initial de moles de $\text{Ag}^+(\text{aq})$.

Réponse :



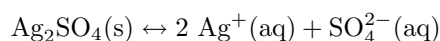
15. Exprimer la variation d'enthalpie libre $\Delta_r G$ de la réaction :



en fonction des énergies potentielles chimiques standard et des activités des différentes espèces.

Réponse : $\Delta_r G = \mu_{\text{H}^+}^\circ + 4 \mu_{\text{ZnO}_2^{2-}}^\circ - \mu_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - 2 \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln \left(\frac{(a_{\text{H}^+})^4 a_{\text{ZnO}_2^{2-}}}{(a_{\text{Zn}^{2+}}) a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right)$

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



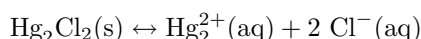
en fonction des activités des différentes espèces. Que peut-on dire de l'activité de $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$?

Réponse :

$$K = (a_{\text{Ag}^+})^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} / a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})} = (a_{\text{Ag}^+})^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})$ est un solide supposé pur ($a_{\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s})} = 1$).

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

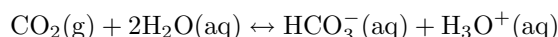


en fonction des énergies potentielles standard des différentes espèces.

Réponse :

$$K = \exp\left(\frac{\mu_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})}^\circ - \mu_{\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})}^\circ - 2\mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\circ}{RT}\right)$$

18. On considère l'équilibre de dissolution du dioxyde de carbone 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 dioxyde de carbone.

Réponse :

$$K = \frac{a_{\text{HCO}_3^-(\text{aq})} a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}}{a_{\text{CO}_2(\text{g})} a_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})}} = \frac{\{c_{\text{HCO}_3^-(\text{aq})}\} \{c_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})}\}}{\{P_{\text{CO}_2(\text{g})}\}}$$

où $a_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})} = x_{\text{H}_2\text{O}(\text{aq})} \approx 1$ dans une solution diluée.

19. Donner l'expression du potentiel thermodynamique **standard** du couple redox :



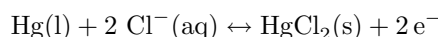
en fonction des énergies potentielles chimiques standard des différentes espèces.

Réponse :

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^\circ = \frac{\mu_{\text{AsO}_4^{3-}}^\circ + 4\mu_{\text{H}^+}^\circ - \mu_{\text{AsO}_2^-}^\circ - 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ}{2F}$$

où $\mu_{\text{H}^+}^\circ = 0$ par convention.

20. Établir l'expression du potentiel thermodynamique du couple redox :



en fonction du potentiel thermodynamique standard et des concentrations des différentes espèces.

Réponse : $E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HgCl}_2(\text{s})}}{a_{\text{Cl}^-}^2 a_{\text{Hg}(\text{l})}} = E_{\text{HgCl}_2/\text{Hg}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

le solide $\text{HgCl}_2(\text{s})$ est supposé pur $a_{\text{HgCl}_2(\text{s})} = x_{\text{HgCl}_2(\text{s})} = 1$ et le mercure liquide, pur, et non miscible à l'eau $a_{\text{Hg}(\text{l})} = x_{\text{Hg}(\text{l})} = 1$.