

EMD 2

-Partie Chimie Générale-

Exercice 1

 1) Le produit de solubilité de l'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$ est de $5 \cdot 10^{-13}$ à $25^\circ C$.

 a. Donner l'expression de K_s en fonction de s et calculer la solubilité de ce sel dans l'eau pure à cette température.

$$Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^- \quad K_s = 5 \cdot 10^{-13}$$

$$K_s = [Mn^{2+}][OH^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3 \Rightarrow s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}$$

$$s = \left(\frac{5 \cdot 10^{-13}}{4}\right)^{1/3} \Rightarrow s = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

 b. En déduire le pH de la solution saturée de $Mn(OH)_2$.

$$[OH^-] = 2s = 10^{-4} \text{ mol/l}; \quad K_e = 10^{-14} = [OH^-][H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 10^{-10} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 10$$

 c. Calculer la solubilité de $Mn(OH)_2$ dans une solution à pH 12.

$$Mn(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2OH^-$$

à l'équilibre: $n-s$ s $2s + 10^{-2}$

$pH = 12 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-12} M$
 $\Rightarrow [OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} M$

$$K_s = s(2s + 10^{-2})^2$$

$$\Rightarrow s \ll 10^{-2} \Rightarrow K_s = s(10^{-2})^2; \quad s = \frac{K_s}{10^{-4}} = \frac{5 \cdot 10^{-13}}{10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

 2) Le pH du sang humain est voisin de 7,4 et l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est constitué par le mélange tampon H_2CO_3/HCO_3^- .

 Sachant que la première constante de dissociation de l'acide carbonique H_2CO_3 est égale à $4,32 \cdot 10^{-7}$,

 Calculer le rapport $[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$ existant dans le sang.

La première équation de dissociation de l'acide carbonique est:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \quad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3]} = 4,32 \cdot 10^{-7}$$

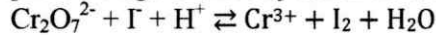
Le pH d'une solution tampon est:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = pK_a - \log \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]}$$

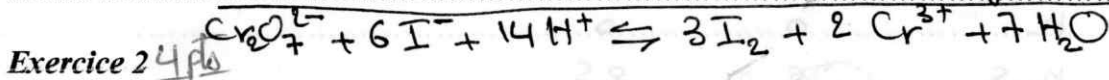
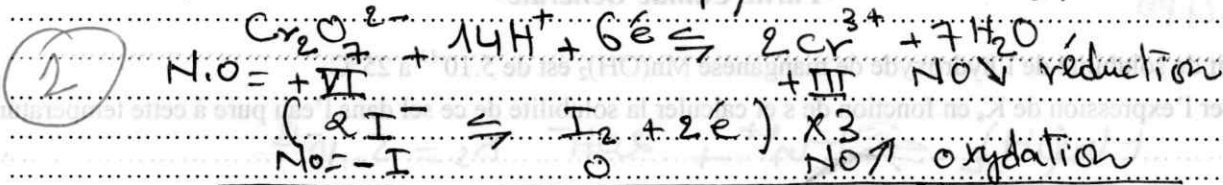
$$\log \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = pK_a - pH = (-\log K_a) - pH = 6,36 - 7,4 = -1,04$$

$$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 10^{-1,04} \approx 9 \cdot 10^{-2}$$

3) Equilibrer, en précisant pour chaque couple s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction, la réaction suivante :

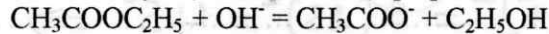


les couples Red/Ox sont : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et I_2/I^-



Exercice 2 4P6

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) qui produit de l'éthanol et l'ion méthanoate.



1) On suit l'évolution de la réaction au cours du temps et on note les résultats suivants à 25°C:

t en s	0	180	240	300	360
$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{en}} \frac{1}{c}$	0.01	0.0074	0.00683	0.00634	0.00589
mol/l	100	135,1	146,4	157,7	169,8

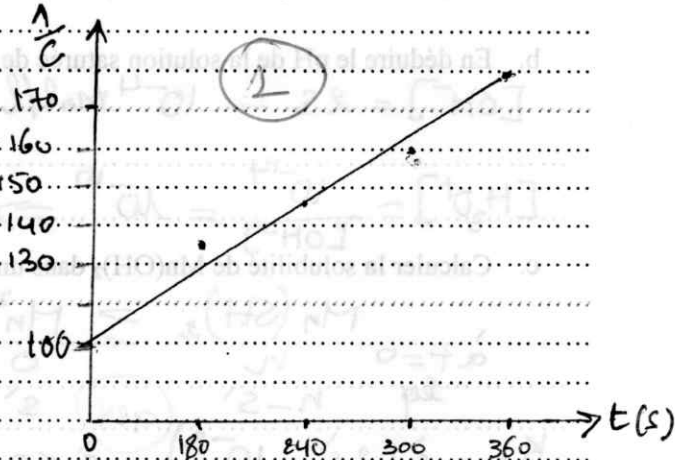
a) Montrer que la réaction est d'ordre global 2.

Afin de montrer que la réaction est d'ordre 2 on trace le graphique $\frac{1}{c} = f(t)$

$\frac{1}{c} = f(t)$ est une droite ⇒ la réaction est d'ordre 2

l'équation de cette droite est :

$$\frac{1}{c} = 0,193t + 100$$



b) En déduire dans l'hypothèse la plus simple, les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

L'hypothèse la plus probable est que les deux ordres partiels soient égaux à 1

$$V = K [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]^1 [\text{OH}^-]^1$$

ordre global = 2

2) Calculer en précisant les unités, la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

la loi de vitesse pour une réaction d'ordre 2 est :

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + Kt \Rightarrow K = \text{pente de la droite}$$

$$K = 0,193 \text{ mol}^{-1} \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$$

pour une réaction d'ordre 2 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K \cdot c_0} \Rightarrow t_{1/2} = 518 \text{ s}$

$$c_0 = 0,01 \text{ M}$$

- 3) La vitesse de la réaction est multipliée par 4 lorsque la température passe de 25°C à 125°C. Calculez son énergie d'activation? $R = 8.314 \text{ J/mol.K}$

A 25°C $K_1 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$

A 125°C $K_2 = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)$; $V_2 = 4V_1 \Rightarrow K_2 = 4K_1$

$A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right) = 4A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) \Rightarrow -\frac{E_a}{RT_2} = \ln 4 - \frac{E_a}{RT_1}$

$E_a \left(\frac{1}{RT_1} - \frac{1}{RT_2} \right) = \ln 4 = \frac{RT_2 - RT_1}{RT_1 T_2} E_a = \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2} E_a$

$E_a = \frac{\ln 4 \times RT_1 T_2}{T_2 - T_1} = \frac{\ln 4 \times 8.314 \times 298 \times 318}{100} = 13669,88 \text{ J/mol}$

Exercice 3 4pts

$E_a = 13,67 \text{ kJ/mol}$

- 1) Donner avec démonstration l'expression du travail (W) dans les trois transformations suivantes :

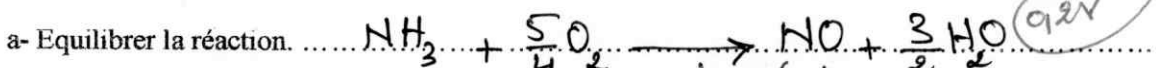
- Isochore : $W = -\int p dv$; $(V = \text{cst} \Rightarrow dv = 0) \Rightarrow W = 0 \text{ J}$

- Isobare : $W = -p \int_{V_1}^{V_2} dv$; $p = \text{cst}$ $W = -p(V_2 - V_1)$
 $= -p \left(\frac{nRT_2}{p} - \frac{nRT_1}{p} \right) = -nR(T_2 - T_1)$

- Isotherme : $W = -\int_{V_1}^{V_2} p dv = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dv = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{V}$

$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

- 2) La réaction chimique, $\text{NH}_3(g) + \text{O}_2(g) \rightarrow \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$, d'une mole de NH_3 à 25°C, est accompagnée par un dégagement de chaleur qui est égale à 1226,4 kJ.



b- La réaction est-elle exothermique ou endothermique? La réaction est accompagnée par un dégagement de chaleur $\Rightarrow$ elle est exothermique $\Delta H_R < 0$

c- Calculer, en kJ, l'enthalpie de formation de $\text{NO}(g)$, $(\Delta H_f^\circ(\text{NO}, g))$, à 25°C.

D'après la loi de Hess : $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réactifs})$

$\Delta H_R^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{NO}) + \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + \frac{5}{4} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)]$

$\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = \Delta H_R^\circ - \frac{3}{2} \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)$

$= -1226,4 - \frac{3}{2} (-285,5) - 46,05$

$\Delta H_f^\circ(\text{NO}) = -844,2 \text{ kJ/mol}$

d- Calculer, en kJ, la chaleur de la réaction (l'enthalpie) à 95°C.

$\Delta H_R(95^\circ\text{C}) = ?$ par application de la loi de Kirchhoff :

$$\Delta H_R(T_2) = \Delta H_R(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (2) \quad \begin{matrix} T_1 = 25^\circ\text{C} = 298\text{K} \\ T_2 = 95^\circ\text{C} = 368\text{K} \end{matrix}$$

$$\Delta C_p = \sum C_p(P) - \sum C_p(R)$$

$$\Delta C_p = \left[\frac{3}{2} C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_p(\text{NO}) \right] - \left[C_p(\text{NH}_3) + \frac{5}{4} C_p(\text{O}_2) \right]$$

$$= \left(\frac{3}{2} \times 75,3 + 37,85 \right) - \left(35,1 + \frac{5}{4} \times 29,4 \right) = 78,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_R(368\text{K}) = -122,6,4 \cdot 10^3 + 78,95 (368 - 298) = -1220,87 \text{ kJ}$$

Données : $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = -285,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_{3(g)}) = -46,05 \text{ kJ/mol}$;

$C_p(\text{NH}_{3(g)}) = 35,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{NO}_{(g)}) = 37,85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 75,3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

$C_p(\text{O}_{2(g)}) = 29,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

BON COURAGE