

Chimie I: Chimie Générale



SCIENCES DE LA
VIE ET DE LA TERRE



Shop



- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier



Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi



- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

TD de Chimie Générale : SVT (S1)
Série No 1

EXERCICE I

Dans un récipient de 2 litres est enfermé un mélange gazeux constitué de 0.24g (H₂) ; 0.64g d'O₂ et de 0.48g de CH₄ à une température égale à 40°C.

- Déterminer la fraction molaire de chacun de ces constituants.
- Déterminer les pressions partielles de chacun des constituants et la pression totale du mélange.

Données : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16 ;
R = 0.082latmK⁻¹mol⁻¹

EXERCICE II

On comprime à T constante une mole de gaz parfait de 1 à 12 atm. Etablir en fonction de R et T, l'expression du travail recue par le système dans les cas suivants :

- La compression est effectuée irréversiblement à pression extérieure constante.
- La compression irréversible s'effectuant en deux étapes : On fait passer la pression extérieure de 1 à 6 atm, puis de 6 à 12 atm.
- La compression est effectuée réversiblement. Comparer les différentes valeurs du travail recue par le système et conclure.

EXERCICE III

Dans une bouteille thermo, contenant 360 cm³ d'eau à 25°C on ajoute 500g d'eau à 80°C.

- Calculer la température du système lorsque l'équilibre est atteint.

Données : Chaleur massique de l'eau : C_{eau} = 4,18 j/g
Masse volumique de l'eau : ρ eau = 1g/cm³

EXERCICE IV

On place 50 g d'eau dans un calorimètre adiabatique. Au bout d'un certain temps la température final est 20°C. On ajoute 50g d'eau à 30°C: La température finale est de 24°C. Quelle est la masse en eau μ du calorimètre ?

Dans le calorimètre précédent, on introduit 100g d'eau, l'ensemble est à 20°C. On y ajoute 100g d'huile à 100°C à pression constante. La température finale est de 45°C. Quelle est la chaleur massique de l'huile (C_{huile}) ?

Données : chaleur massique de l'eau : C_{eau} = 1 calK⁻¹g⁻¹

(1)

Série n° 1

EX 1:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$0 \leq x_i \leq 1$$

$$\sum x_i = 1$$

a.) $V = 20$

$T = 40^\circ C$

on mélange

0,24 g de H_2
 0,64 g de O_2
 0,48 g de CH_4 } parfait

fractions molaire

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t}$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t}$$

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_t}$$

α calcul des nombres de moles n_i

$$n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{0,24}{2} = 0,12 \text{ mole}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{0,64}{32} = 0,02 \text{ mole}$$

$$n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{0,48}{16} = 0,03 \text{ mole}$$

$$n_t = n_{O_2} + n_{H_2} + n_{CH_4}$$

A.N.C $n_t = 0,12 + 0,02 + 0,03$

$$n_t = 0,17 \text{ mole}$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_t}$$

D'où $X_{H_2} = \frac{0,12}{0,17} = 0,71$

$X_{O_2} = \frac{0,02}{0,17} = 0,12$

$$X_{CH_4} = \frac{0,03}{0,12} = 0,18$$

(2)

on vérifie $\sum X_i = 1$

$$X_{H_2} + X_{O_2} + X_{CH_4} = 1,01 \approx 1$$

b. Calcul des pressions partielles les gazs sont assimilés à des gazs parfait

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \Rightarrow P_i = n_i \cdot \frac{RT}{V}$$

$$\text{A.N. } \begin{cases} R = 0,82 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ V = 2 \text{ l} \\ T = 40^\circ + 273 = 313 \text{ K} \end{cases}$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2} \cdot RT}{V} = \frac{0,12 \cdot 0,82 \cdot 313}{2} = 1,54 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = n_{O_2} \cdot \frac{RT}{V} = 0,09 \cdot 0,82 \cdot 313 = 0,26 \text{ atm}$$

$$P_{CH_4} = n_{CH_4} \cdot \frac{RT}{V} = 0,03 \cdot 0,82 \cdot 313 = 0,37 \text{ atm}$$

En déduire la pression totale

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2} + P_{CH_4} \quad P_t = \sum P_i$$

$$\text{A.N. } P_t = 1,54 + 0,26 + 0,37$$

$$P_t = 2,18 \text{ atm}$$

Ex e:

isotherme $\Rightarrow T = \text{cte}$

calcul de $w = f(R, T)$

a-) Transformation une variable variable?

on applique au système à l'instant initial une pression

3

de 12 atm ~~maintenant~~ ^{maintenant} ~~comme~~ constant tout le long de l'évolution du système vers son état d'équilibre final

on $dw = -P_{ext} dV = -P_{ext} dV$

on $P_{ext} = P_F = cte$

$$w = \int_{V_i}^{V_f} P_F dV = -P_F (V_f - V_i)$$

on a $1g \cdot P \begin{cases} P_F \cdot V_F = R \cdot T \\ P_I \cdot V_I = R \cdot T \end{cases} \Rightarrow \begin{aligned} V_F &= \frac{R \cdot T}{P_F} \\ V_I &= \frac{R \cdot T}{P_I} \end{aligned}$

d'où $w = -P_F \left(\frac{RT}{P_F} - \frac{RT}{P_I} \right)$

$$w = RT \left(\frac{P_F}{P_I} - 1 \right)$$

$T = cte$ $n=1 \Rightarrow P \cdot V = R \cdot T$

A.N

$I = P_I$	$\xrightarrow{P_F}$	P
1 atm		12 atm

$$w = R \cdot T \left(\frac{P_F}{P_I} - 1 \right)$$

$$w = R \cdot T \left(\frac{12}{1} - 1 \right)$$

$$w = 11 RT$$

b-) on a une transformation univariante

1 atm \longrightarrow 6 atm $\Rightarrow w_1$

6 atm \longrightarrow 12 atm $\Rightarrow w_2$

$$W_i = W_1 + W_2$$

(4)

$$\text{d'où } W = RT \left(\frac{P_f}{P_i} - 1 \right)$$

$$W_1 = RT \left(\frac{6}{1} - 1 \right) \Rightarrow W_1 = 5 \cdot RT$$

$$W_2 = RT \left(\frac{12}{6} - 1 \right)$$

$$W_2 = RT$$

$$W_i = W_1 + W_2 = 5 \cdot RT + \dots RT$$

$$W_i = 6 \cdot RT$$

C.) Transformation réversible à l'équilibre
 $P_{\text{ex}} = P_{\text{sys}} = P$

A chaque instant de la transformation on a un équilibre entre le système et le milieu extérieur

$$dW = -P_{\text{ex}} dV = -P dV$$

$$W = - \int_I^F P dV$$

$$P \cdot V = R \cdot T \Rightarrow P = \frac{R \cdot T}{V}$$

$$\text{or } \begin{cases} P_f = \frac{R \cdot T}{V_f} \\ P_i = \frac{R \cdot T}{V_i} \end{cases} \Rightarrow P_f V_f = P_i V_i = RT$$

$$W = - \int_I^F P dV = \int_f^I P dV = \int_f^I RT \frac{dV}{V}$$

$$W = R \cdot T \int_f^I \frac{dV}{V}$$

entre le système et le milieu extérieur

$$dw = -P_{ext} dV \Rightarrow w_c = -\int P dV$$

$$\text{or } PV = nRT \Rightarrow PV = RT \quad (n=1)$$

$$\text{donc } P = \frac{RT}{V} \Rightarrow w_c = -\int \frac{RT}{V} dV$$

$$\Rightarrow w_c = -RT \int \frac{dV}{V} = RT \int_{F}^I \frac{dV}{V} = RT [\text{Log} V]_F^I$$

$$w = RT \text{Log} \left(\frac{V_I}{V_F} \right) \quad \text{avec } PV = RT \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$\Rightarrow w_c = RT \text{Log} \frac{P_F}{P_I}$$

$$\text{A.N. } \boxed{w_c = 2,5 RT}$$

Transf. irrév $\Rightarrow P = \text{cte}$

Transf. rév $\Rightarrow P_{ext} = P_{sys} = P = \text{cte}$

conclusion : on a $w_a > w_b > w_c$

donc le travail reçu par le système diminue quand on part d'une transformation irrév à une transf. rév

Ex. 3 cette transformation se fait dans un milieu adiabatique (système isolé thermique) la quantité de chaleur absorbée par m_A gramme de H_2O (l) passant T_A^2 à T est

$$|Q_A| = m_A c_A (T - T_A) \quad \text{La quantité de chaleur}$$

fournie par m_B gramme de H_2O (l) passant de $T_B = 88^\circ \text{C}$ à

$$T \quad |Q_B| = m_B c_B (T_B - T)$$

à l'équilibre après le mélange des 2 solutions

$$|Q_A| = |Q_B| \Rightarrow m_A c_A (T - T_A) = m_B c_B (T_B - T_A)$$

$$\Rightarrow T = \frac{m_A T_A + m_B T_B}{m_A + m_B}$$

A.N. $m_B = 500 \text{ g}$, $m_A = 360 \text{ m}^3$ donc $\rho = \frac{m_A}{V_A}$

$$\Rightarrow m_A = \rho \cdot V_A \Rightarrow T = 330 \text{ K} = 57^\circ \text{C}$$

EX. IV :

mettre en eau du calorimètre. on a le système adiabatique car l'échange de chaleur se fait entre le corps isolé thermiquement de l'extérieur.

* quantité de chaleur cédée par l'eau

$$Q_1 = m_{e_2} \times c_m (30 - 20) = 50 \times (30 - 20) = 500 \text{ cal}$$

* quantité de chaleur gagnée par le calorimètre + masse en eau μ et l'eau froide initialement à $T = 20^\circ \text{C}$

$$Q_2 = Q_2' + Q_2'' \Rightarrow \begin{cases} Q_2' = 50 \times 1 (20 - 20) \\ Q_2'' = \mu \times 1 (20 - 20) \end{cases}$$

$$Q_2 = Q_2' + Q_2'' = (50 + \mu) (20 - 20) = 4\mu + 400$$

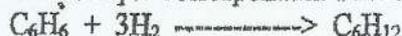
principe zéro d' ————— $|Q_1| = |Q_2|$

$$\mu = \frac{300 - 400}{4}$$

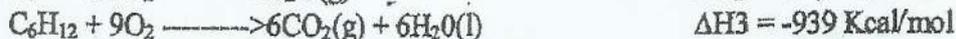
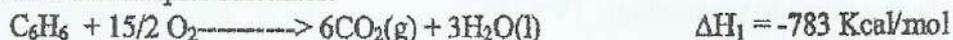
$$\Rightarrow \mu = 25 \text{ g}$$

EXERCICE I

Calculer l'enthalpie correspondant à la réaction d'hydrogénation du benzène en cyclohexane



On a mesuré expérimentalement dans un calorimètre les chaleurs de combustion correspondant au variation d'enthalpies suivantes:



et la chaleur latente de liquéfaction de l'eau c'ad celle qui correspond au passage



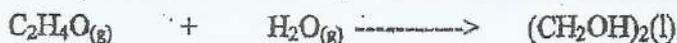
EXERCICE II

A l'aide des données précisées dans le tableau ci-dessous, calculer l'enthalpie de formation de l'oxyde de carbone gazeux à 1200° K

Eléments	Enthalpie standards de formation ΔH_{298} [cal/mol]	Capacités calorifiques molaires à P = cst [cal°K ⁻¹ .mol ⁻¹]
C(s)		$1,2 + 0,005 T - 1,210^{-6} T^2$
O ₂ (g)		$6,5 + 0,0010 T$
CO(g)	-26420	$6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} T$

EXERCICE III

Calculer la variation d'entropie standard à 25°C de la réaction suivante :



On donne les entropies absolues des composés à 25°C

	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g})$;	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$;	$\text{CH}_2\text{OH}(\text{l})$
S° (cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹)	58.16		45.14	39.93

EXERCICE IV

Calculer la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide à 25°C se vaporise à 184°C sous la pression $P=1\text{atm}$.

On donne :

$$C_p(I_{2,s}) = 54.6 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$$

$$C_p(I_{2,l}) = 81.5 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$$

$$\Delta_h \text{ fusion} = 15633 \text{ Jmole}^{-1}$$

$$\text{Température de fusion : } T_f = 113^\circ\text{C}$$

$$\Delta_h \text{ vaporisation} = 25498 \text{ Jmole}^{-1}$$

$$\text{Température de vaporisation : } T_v = 184^\circ\text{C}$$

EXERCICE V

On considère le système formé de trois constituants $\text{CaCO}_3(s)$; $\text{CaO}(s)$ et $\text{CO}_2(g)$. En fonction des données, ci dessous prévoir si le carbonate de calcium peut se décomposer en $\text{CaO}(s)$, et $\text{CO}_2(g)$ à la température ordinaire de 25°C.

Composés	$\Delta H^\circ_{298\text{K}}$	$S^\circ_{298\text{K}}$
$\text{CaCO}_3(s)$	-289500 cal mole ⁻¹	22.2 cal K ⁻¹ mole ⁻¹
$\text{CaO}(s)$	-151700 cal mole ⁻¹	9.5 cal K ⁻¹ mole ⁻¹
$\text{CO}_2(g)$	-94052 cal mole ⁻¹	51.1 cal K ⁻¹ mole ⁻¹

EXERCICE VI

On considère la réaction de formation de AgCl selon l'équation



$$\Delta H^\circ_{298} = -127.07 \text{ KJ mole}^{-1}$$

1) Cette réaction est elle possible à $T = 25^\circ\text{C}$ et à $P = 1\text{atm}$?

Les entropies standards à 25°C de $\text{Ag}(s)$; $\text{Cl}_2(g)$ et $\text{AgCl}(s)$ sont respectivement : 42.6 ; 223.0 et 96.2 en $\text{JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$

2) L'augmentation de la température favorise-elle cette réaction ?

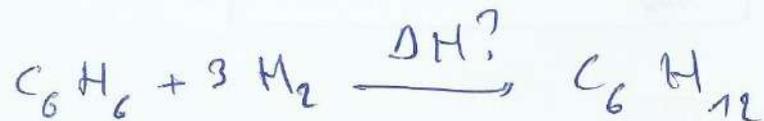
3) Calculer l'entropie de AgCl à 870K sachant que sa température de fusion est $T_f = 728\text{K}$; $\Delta H^\circ_f = 12.887 \text{ KJ mole}^{-1}$ (Chaleur latente de fusion). Les capacités calorifiques de AgCl solide et liquide sont respectivement $C_p(s) = 62.26 + 4.81 T - 11.3 \cdot 10^5/T^2 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$
 $C_p(l) = 66.94 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}$

TD de chimie générale

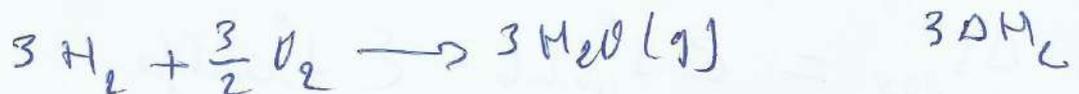
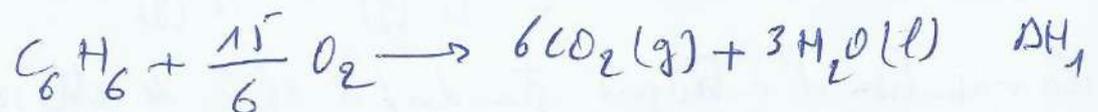
Série N°2

EX. I

on cherche à calculer les équations thermochimiques de façon à obtenir la variation d'enthalpie de la réaction suivante.



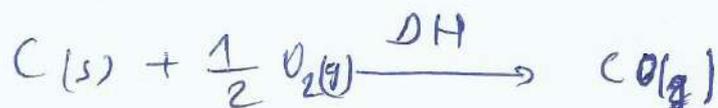
on a la combustion:



$$\Delta H = \Delta H_1 + 3\Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 = -48,9 \text{ Kcal}$$

Méthode Algébrique.

EX. II



La variation de ΔH avec T est donnée par la formule de

$$\text{Kirchhoff} \quad \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p$$

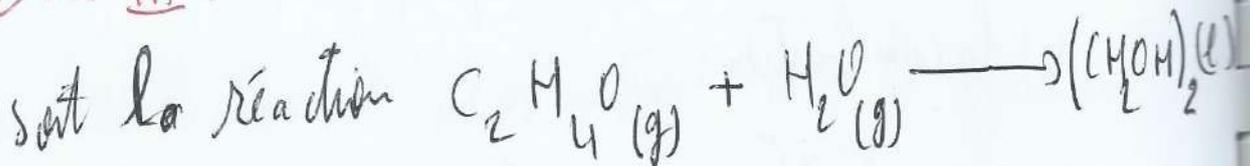
dont la formule intégrée est $\Delta H_{1200K} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1200} \Delta C_p dT$

avec $\Delta C_p = C_p(CO) - \frac{1}{2} C_p(\frac{1}{2}O_2) - C_p(C)$

$$\Delta C_p = (6,6 + 1,2 \cdot 10^{-3} T) - \frac{1}{2} (6,5 + 0,0010 T) - (1,2 + 9,00 \cdot 10^{-3} T)$$

donc $\Delta H = -26707 \text{ cal}$

EX. III



La variation d'entropie standard à 298° de cette réaction est:

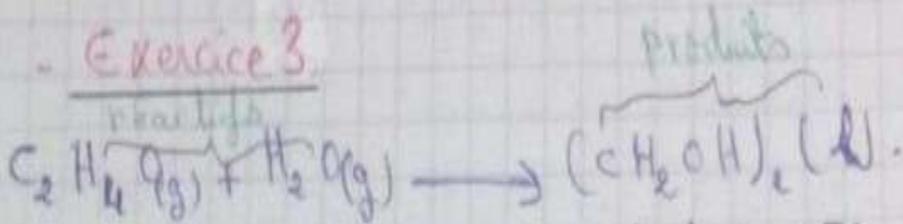
$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum S_{\text{produits}}^{\circ} - \sum S_{\text{réactifs}}^{\circ}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S_{(CH_2OH)_2}^{\circ} - S_{(C_2H_4O)}^{\circ} - S_{(H_2O)}^{\circ}$$

$\Delta S_{298}^{\circ} = -63,37 \text{ cal} \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$\Delta H_{298} = -2690,5 \text{ cal/mol}$$

- Exercice 3:



La variation d'entropie standard à 25°C

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum \nu_i S^{\circ}(\text{produits}) - \sum \nu_i S^{\circ}(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = S^{\circ}(\text{CH}_2\text{OH)}_2(\text{l}) - S^{\circ}(\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) - S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 39,93 - 58,16 - 45,14$$

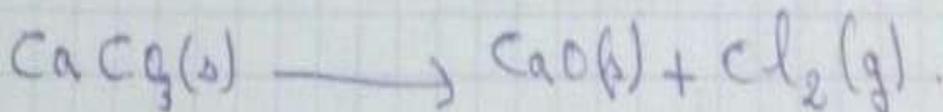
$$\Delta S_{298}^{\circ} = -63,37 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- Exercice 5:

Une réaction est spontanée qd $\Delta G < 0$.

ΔG : en thalpie libre et [$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$].

Soit la réaction de décomposition de $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

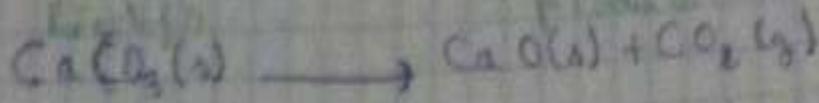


Pour que cette décomposition soit possible il faut que:

$$\Delta G_{298} < 0$$

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_f(\text{produit}) - \sum \Delta H_f(\text{réactifs})$$

Sont la réaction de décomposition de $\text{CaCO}_3(s)$



$$\Delta H_{298} = \Delta H_f(\text{CaO}, s) + \Delta H_f(\text{CO}_2, g) - \Delta H_f(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta H_{298} = -151700 - 94052 + 289500$$

$$\Delta H_{298} = \underline{43748 \text{ cal/mol}^{-1}}$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$$

Calcul de ΔS_{298} :

$$\Delta S_{298} = \sum S(\text{produit}) - \sum S(\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{298} = S(\text{CaO}, s) + S(\text{CO}_2, g) - S(\text{CaCO}_3, s)$$

$$\Delta S_{298} = 9,5 + 51,1 - 22,2$$

$$\Delta S_{298} = \underline{38,4 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

Calcul de ΔG_{298} : $\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}$

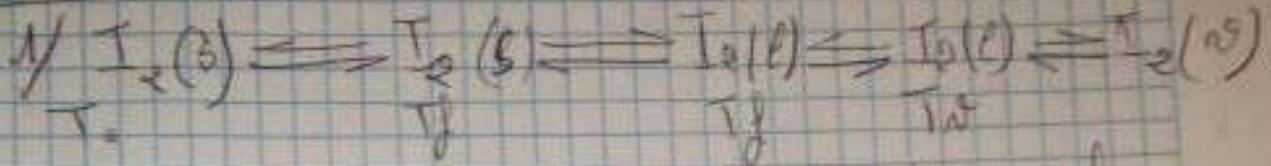
$$\Delta G_{298} = 43748 - 298 \times 38,4$$

$$[\Delta G_{298} = 32304,8 \text{ cal/mol}]$$

$\Delta G_{298} > 0$, donc la décomposition de $\text{CaCO}_3(s)$ en $\text{CaO}(s)$ et $\text{CO}_2(g)$ est impossible à 25°C

Chimie

EX IV



La variation d'entropie de changement d'état d'un mole de $T_2(s)$ en $T_2(g)$ donnée par

$$\Delta S^\circ = \int_{298}^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dt + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_g} \frac{C_p(l)}{T} dt + \frac{\Delta H_v}{T_g}$$

$$\Delta S^\circ = (C_p(s) \int_{298}^{386} \frac{dt}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + (C_p(l) \int_{386}^{457} \frac{dt}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_g})$$

$$\Delta S^\circ = 546 \log \frac{386}{298} + \frac{15633}{386} + 545 \log \frac{457}{386} + \frac{25498}{457}$$

$$\Delta S^\circ = 124,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

EX V

Soit la réaction suivante de décomposition de $\text{CaCO}_3(s)$:



Pourquoi la décomposition est possible, il faut que $\Delta G^\circ < 0$.
Calculer cette variation d'enthalpie libre (298°)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

* Calculer ΔH°_{298}

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{\text{CaO}(s)} + \Delta H^\circ_{\text{CO}_2(g)} - \Delta H^\circ_{\text{CaCO}_3(s)}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{298} = \frac{151700 - 0,4092 + 289500}{43748 \text{ cal mol}^{-1}}$$

** Calcul de ΔS° ,

$$\frac{\Delta S^\circ}{298} = S^\circ_{\text{CaO}(s)} + S^\circ_{\text{Cl}_2(g)} - S^\circ_{\text{CaCl}_2(s)}$$

AN:

$$\frac{\Delta S^\circ}{298} = 9,5 + 51,1 - 22,2$$

$$= 38709,6 \text{ cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G^\circ}{298} = \frac{\Delta H^\circ}{298} - T \frac{\Delta S^\circ}{298}$$

$$= 43748 - 298 \times 38,4$$

$$= 38304,8 \text{ cal mol}^{-1}$$

La décomposition est impossible $T = 25^\circ\text{C}$

EXVI:

Soit la réaction $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{AgCl}(s)$.
 pour que cette réaction est possible il faut que $\Delta G^\circ < 0$

$$\frac{\Delta G^\circ}{298} = \frac{\Delta H^\circ}{298} + T \frac{\Delta S^\circ}{298}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{298} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{AgCl}(s)}}{298} - \Delta H^\circ_{\text{Ag}(s)} - \frac{1}{2} \Delta H^\circ_{\text{Cl}_2(g)}$$

$$= -12707 + 0$$

(Ag et Cl sont des corps simples) = Ag = 0 et Cl = 0

• $\forall x, y \in B, x+y \in B$

(état de ΔS°)

$$\Delta S^\circ = \sum \Delta S^\circ(\text{produit}) - \sum \Delta S^\circ(\text{réactif}) \quad (3)$$

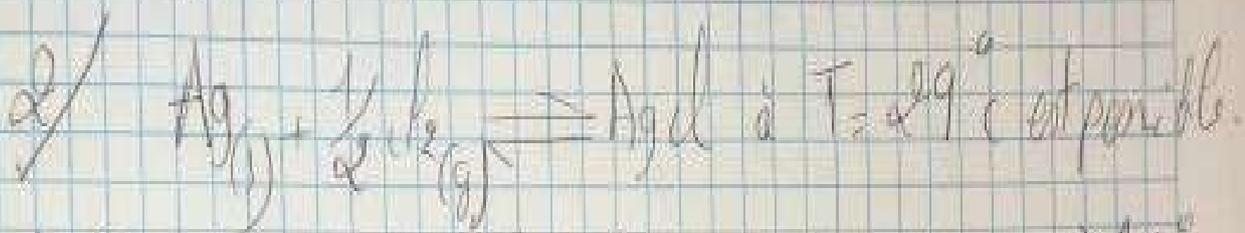
$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ(\text{AgCl}) - S^\circ(\text{Ag}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{Cl}_2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_f(\text{AgCl}) - T \left[S^\circ_{\text{AgCl}} - S^\circ(\text{Ag}) - \frac{1}{2} S^\circ_{\text{Cl}_2} \right]$$

AN:

$$\Delta G^\circ_{298} = -127,07 - 298 \left[96,2 - 42,6 - \frac{1}{2} \cdot 223 \right] \times 10^{-3}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -109,5 \text{ kJ} < 0 \text{ la réaction est possible.}$$



La variation de l'enthalpie libre s'établit par: $\frac{\Delta G^\circ}{T} = -\Delta S^\circ$

$$\text{Or } \Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \frac{\Delta H}{T} - T \frac{\Delta S^\circ}{T} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S^\circ$$

$$\Delta H = 0 \Rightarrow \frac{\Delta H}{T} = \frac{0}{T}, \text{ car } -T \Delta S^\circ \left(\Delta S^\circ = \frac{0}{T} \right)$$

X

la cellule reprend le point de départ.

$$d'ou : \frac{\Delta G}{dT} = T \frac{\Delta S}{dT} - \Delta S = \Delta S$$

calcul de ΔS^0 :

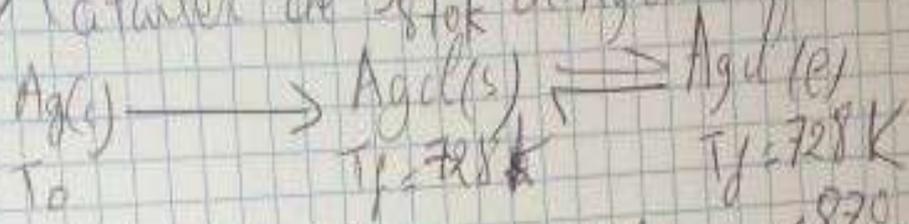
(4)

$$\Delta S^0 = S^0_{(Agcl)} - S^0_{(Ag)} - \frac{1}{2} S^0_{(Cl_2)} = [-57,9] \text{ kJ/K}$$

$$\frac{\Delta G^0}{dT} = -\Delta S^0 = (-(-57,9)) > 0$$

ΔG augment si T l'augmentation de la température se favorise pour réaction considérée.

3/ Calculer de S^0_{270K} de Agcl



$$S^0_{870} = S^0_{278} + \int_{278}^{728} \frac{C_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta H_{cl}}{T_1} + \int_{728}^{870} \frac{C_p(l) dT}{T}$$

$$AN: S^0_{278} = 86,2 + \int_{278}^{728} \frac{(62,26 + 4,8 - 1,3 \times 10^{-5}) dT}{T} + \frac{12,887}{728}$$

$$+ \int_{728}^{870} \frac{66,84 dT}{T} = [197,37] \text{ K}$$

T.D. de Thermochimie
module Chimie Générale I
Série No 3

EXERCICE I :

Calculer le pH de chacune des solutions aqueuses d'électrolytes forts suivants à T = 25°C

Solutions	Nature de l'électrolyte	Quantités par litre de solution
A	HCl	0,07 moles
B	HNO ₃	12,6 mg
C	H ₂ SO ₄	1,5 moles
D	NaOH	0,04 g
E	NaOH	1,25 moles

EXERCICE II :

Quel est le pH à 25°C?

- D'une solution aqueuse centinormale de méthylamine (CH₃NH₂) dont le pK_b est 3,4.
- D'une solution décimormale de soude.

EXERCICE III :

Soient les solutions A, B et C suivantes :

- A : Solution normale de chlorure d'hydrogène (HCl).
B : Solution normale d'acide acétique (CH₃COOH), pK₁ = 4,75.
C : Solution normale d'acide formique (HCOOH), pK₂ = 3,75.

- Calculer le pH des solutions A, B et C.
- On mélange des volumes égaux de A et B, calculer le pH de la solution D ainsi obtenue.
- De même calculer le pH de la solution E obtenue on mélangeant des volumes égaux de B et C.

EXERCICE IV :

On rappelle que HCl, HBr, HNO₃, HClO₄, NaOH, KOH sont des composés "forts". Quel est le pH final obtenu en mélangeant :

- 50 ml d'une solution 0,1 M de HCl à 20 ml d'une solution de NaOH 0,2 M ?
- 50 ml d'une solution 0,1 M de HCl à 200 ml d'eau ?
- 50 ml d'une solution 0,1 M de HBr à 100 ml d'une solution de HCl 0,05 M ?
- 50 ml d'une solution 0,1 M de HClO₄ à 130 ml d'une solution 0,5 M de KNO₃ ?
- 50 ml d'une solution 0,1 M de HNO₃ à 1 g de KOH solide ?

EXERCICE V :

La constante d'acidité de l'acide monochloracétique, ClCH₂COOH, dans l'eau à 25°C est K_a = 1,4 · 10⁻³.

- Calculer le coefficient de dissociation α et le pH des solutions aqueuses de cet acide pour les concentrations successives :
10⁻⁴ M ; 10⁻² M ; 1 M.
- Comparer les valeurs de pH trouvées, à celles de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de mêmes concentrations.

EXERCICE VI :

Une solution aqueuse contient 10^{-2} mole d'acide acétique et 10^{-2} moles d'acétate de sodium (CH_3COONa) dans un volume $V = 20 \text{ cm}^3$.

- Déterminer le pH de cette solution ($\text{p}K_a = 4,75$).
- Que devient le pH de la solution quand on ajoute :
 - o 1 cm^3 d'une solution molaire de HCl.
 - o 1 cm^3 d'une solution molaire de NaOH.
- Comparer ces valeurs à celles que l'on obtiendrait en ajoutant les mêmes volumes de HCl et NaOH molaire à 20 cm^3 d'eau pure.

EXERCICE VII :

Dosage pH-métrique d'une solution d'acide chlorhydrique par la soude.

A 25°C , on dose 10 mL d'une solution d'acide fort acide chlorhydrique à $0,02 \text{ mol/L}$, auxquels on a ajouté 40 mL d'eau, par une solution d'hydroxyde de sodium (soude, NaOH) à $0,02 \text{ mol/L}$.

- Quel est le pH du contenu du Becher avant l'addition de la soude ?
- Quel est l'expression du pH avant le point d'équivalence quand on a versé $V_b \text{ mL}$ de solution de soude ?
- Quel est le pH de la solution au point d'équivalence ?
- Quel est l'expression du pH après le point d'équivalence ?

EXERCICE VIII :

La solubilité du chromate d'argent Ag_2CrO_4 , dans l'eau à 25°C est $0,0027 \text{ g}$ par 100 mL .

- Donner l'équation de la dissolution de Ag_2CrO_4 .
 - Calculer le produit de solubilité du chromate d'argent.
- Données : $\text{Ag} = 108$; $\text{Cr} = 52$; $\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE IX :

- Calculer les produits de solubilité des corps suivants connaissant la solubilité de chacune d'eux. On négligera la dissociation de l'eau.

Sels	Solubilité en mol.l^{-1}
Chlorure d'argent AgCl	$1,30 \cdot 10^{-5}$
Sulfate d'argent Ag_2SO_4	$2,60 \cdot 10^{-2}$
Orthophosphate d'argent Ag_3PO_4	$1,63 \cdot 10^{-5}$

- Connaissant, à 25°C , les produits de solubilité des corps suivants, calculer la solubilité de chacun d'eux, en gramme par litre, à cette température :

Sels	Produit de solubilité
Iodure cuivreux CuI	$5 \cdot 10^{-12}$
Fluorure de plomb PbF_2	$3,7 \cdot 10^{-8}$

On négligera la dissociation de l'eau.

Données : $\text{Cu} = 63,5$ $\text{Pb} = 207$ $\text{Ag} = 108$ $\text{O} = 16$ $\text{I} = 127$
 $\text{F} = 19$ $\text{C} = 12$ $\text{P} = 31$ $\text{H} = 1$

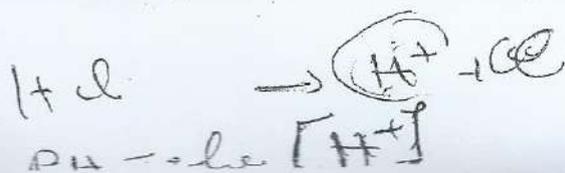
EXERCICE X :

Déterminer le nombre d'oxydation des éléments des composés suivants :

- P dans PH_3 , HPO_2 , HPO_3 , H_3PO_4
- S dans HSO^+ , H_2S
- Fe dans Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe

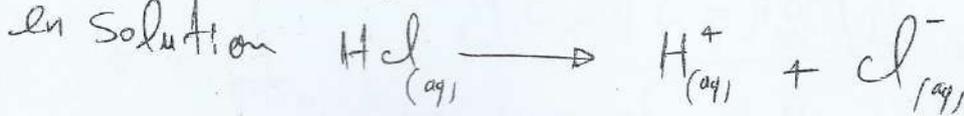
$$\text{no}(\text{PH}_3) = n \cdot \overset{+I}{\text{O}}(\text{P}) + 3n \cdot \overset{+I}{\text{O}}(\text{H}) =$$

$$\boxed{n \cdot \overset{+I}{\text{O}}(\text{P}) = -3}$$



Ex 1

* Solution A : Les électrolytes forts sont complètement dissolvés :



par définition $pH = -\log [H_3O^+]$ d'où $pH = -\log(N)$
 où $N = 1 \times C = C$ la normalité dans ce cas égale à la concentration.

* Solution B : $pH = -\log C$

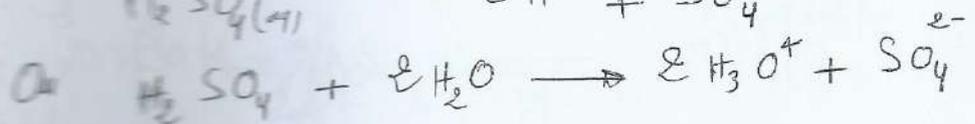
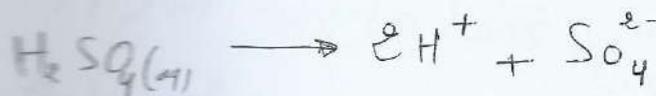
$$pH = -\log \left(\frac{\text{nbr de mole de B}}{\text{Volume}} \right) = -\log \left(\frac{m}{M.V} \right)$$

$$pH = -\log \left(\frac{12,6 \times 10^{-3}}{63 \times 1} \right)$$

$$\boxed{pH = 3,7}$$

$$M(HNO_3) = 3 \times 16 + 1 \times 14 = 63 \text{ g/mol}$$

* Solution C :



Nombre de H_2SO_4 libère & moles H_3O^+

$N = C \times p$ / C : Concentration d'acide.

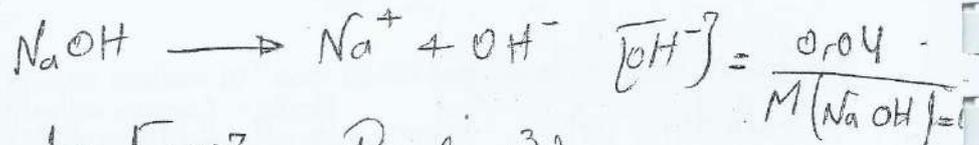
/ p : nbr de moles H_3O^+ libères par 1 mole d'acide

ici : $N = 2 \times 1,5 = 3$

$$pH = -\log (H_3O^+) = -\log (3) \Rightarrow \boxed{pH = 0,48}$$

... la ... p ... de la solution peut être < 0

* Solution D :



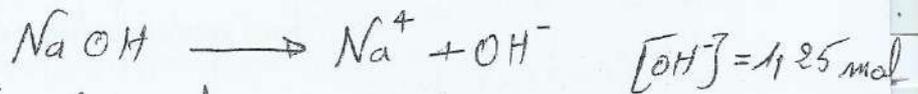
$$p\text{OH} = -\text{Log} [\text{OH}^-] = -\text{Log} (10^{-3}) = 3$$

$$\boxed{p\text{OH} = 3}$$

On a la Relation $p\text{H} + p\text{OH} = 14 = \text{Constante}$ à $T = 25^\circ\text{C}$

Donc $p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 3 = 11 \Rightarrow \boxed{p\text{H} = 11}$

* Solution E :



$$p\text{OH} = -\text{Log} (1,25) \rightarrow p\text{OH} = 0,097$$

donc $p\text{H} = 14 - p\text{OH}$

$$p\text{H} = 14 + 0,097 = 14,097$$

Le $p\text{H}$ peut être aussi > 14

Ex 8 :

1) - l'équation de dissolution de Ag_2CrO_4 dans l'eau à $T = 25^\circ\text{C}$



2) - produit de solubilité de Ag_2CrO_4 :

$$K_{ps} = [\text{CrO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+]^2 = S (2S)^2 = 4S^3$$

$$\text{A.N} : M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 332 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow (K_{ps} = S) = 4 \left(\frac{0,0027}{332 \times 0,1} \right)$$

$$S = 4 \times (8,132 \cdot 10^{-5})^3$$

$$\boxed{S = 9,15 \times 10^{-12}}$$

EX II* Pour Les Acides:* si $pK_a + \log c > 1$, l'acide est faible et* si $pK_a + \log c < -1$, l'acide est fort et $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$ * si $-1 < pK_a + \log c < +1$, Equation de 2^{ème} degré
resoudre pour donner de,* Pour Les Bases:* si $pK_b + \log c > 1$, La base est faible et $pH = \frac{1}{2}(pK_b - \log c)$ * si $pK_b + \log c < -1$, La base est forte et $pOH = -\log c$ * si $-1 < pK_b + \log c < +1$, il faut résoudre l'équation de 2^{ème} degré.a) $pK_b + \log c = 3,4 + \log(10^{-2})$
 $= 1,4 > 1 \Rightarrow$ La base est faible et

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log c)$$

$$pOH = \frac{1}{2}(3,4 + 2) = 2,7$$

à 25°C

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 2,7 = 11,3$$

$$\underline{\underline{pH = 11,3}}$$

b) La sonde NaOH est une base forte

$$pOH = -\log c \Rightarrow pOH = -\log(10^{-1})$$

$$pOH = 1 \quad \text{on a à } 25^\circ\text{C} \quad pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1$$

$$\boxed{pH = 13}$$

* Rappel

Solution molaire $\Rightarrow M = C = 1 \text{ mole/l}$

" normale $\Rightarrow N = 1 N$

" décimale $\Rightarrow N = 0,1 N$

" centimolaire $\Rightarrow N = 0,01 N$

" décimolaire $\Rightarrow M = C = 0,1 \text{ mole/l}$

" centimolaire $\Rightarrow M = C = 0,01 \text{ mole/l}$

" Concentration = molarité

EX 4

1 - nombre de H_3O^+ introduits $0,1 \times 50 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}$

nombre de OH introduits $0,2 \times 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3}$

nombre de H_3O^+ en excès $5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3}$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{\text{nombre de } H_3O^+}{\text{Volume}} \right) = -\log \left(\frac{10}{50+1} \right)$$

$$\boxed{pH = 1,85}$$

$$2 - pH = -\log [H_3O^+] = -\log \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{(50+200) \cdot 10^{-2}} \right) \Rightarrow \boxed{pH = 1,1}$$

3 - nombre de H_3O^+ introduits : $0,1 \times 50 \times 100 \cdot 10^{-2} = 10$.

$$pH = -\log \frac{10 \cdot 10^{-3}}{(50+100) \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{pH = 1,18}$$

4 - KNO_3 n'a aucune influence sur le pH :
 K^+ et NO_3^- sont 2 composés indifférents.

$$pH = -\log \left(\frac{0,1 \times 50 \cdot 10^{-3}}{(50+130) \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 1,56}$$

5 - nombre de H_3O^+ introduits : $0,1 \times 50 \times 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- nombre de OH^- introduits : $\frac{1}{56} = 17,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

- " de OH^- en excès $17,9 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} = 12,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$pOH = -\log \left(\frac{\text{nombre de } OH^-}{\text{Volume}} \right)$$

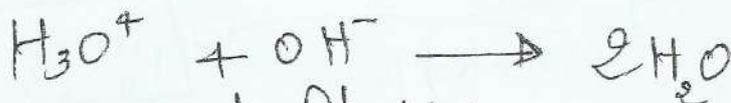
$$= -\log \left(\frac{12,9 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-2}} \right) = 0,59$$

à $25^\circ C$ $pH + pOH = pK_e = 14$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,59 = 13,41$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 13,41}$$

EX 7 pour calculer le pH de la solution il faut connaître la réaction du dosage :



1) pH avant l'addition de la sonde ($V=0$; pH)

Le pH de la solution c'est le pH de l'acide fort (HCl).

* nombre de H_3O^+ contenu dans le becher est

$$n_a = C_a V_a$$

$$n_a = 0,02 \times 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+]$$

$$= -\log \left(\frac{\text{nombre de moles de } H_3O^+}{\text{Volume total}} \right) = -\log \left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{(10+40) \cdot 10^{-3}} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{pH = 2,40}$$

2) Expression du pH avant le point d'équivalence

* nombre de moles de H_3O^+ introduits $n_a = C_a V_a = 0,02 \times 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-4}$ moles

* " " " de OH^- versés $n_b = C_b V_b = 0,02 N_b$ moles

* nombre de moles de H_3O^+ en excès $n'_a = n_a - n_b = 2 \cdot 10^{-4} - 0,02 V_b$

d'où $pH = -\log [H_3O^+] = -\log \frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,02 V_b}{(V_a + V_{eau} + V_b)}$

$$pH = -\log \left(\frac{2 \cdot 10^{-4} - 0,02 V_b}{50 \cdot 10^{-3} + V_b} \right)$$

3) Le pH au point d'équivalence nombre de moles de H_3O^+ = nombre de moles de $OH^- \Rightarrow [H_3O^+] = [OH^-]$

à $25^\circ C$ $K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = [H_3O^+]^2 = 10^{-14}$
 $[H_3O^+] = 10^{-7} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = 7$

$$pH = 7$$

4) Expression du pH après le point d'équivalence

* nombre de moles OH^- versés $n_b = C_b V_b = 0,02 V_b$ moles

* nombre de moles H_3O^+ en excès $n'_b = n_b - n_a$

$$n'_b = n_b - n_a = (0,02 V_b - 2 \cdot 10^{-4}) \text{ moles}$$

d'où $pOH = -\log [OH^-] = -\log \left(\frac{0,02 V_b - 2 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3} + V_b} \right)$

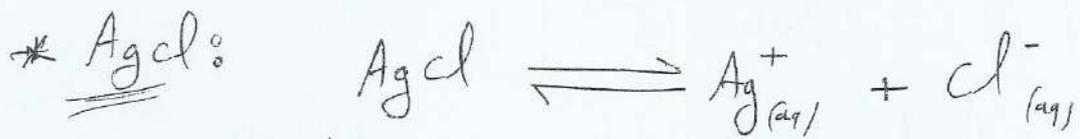
à $T = 25^\circ C$

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 + \log \left(\frac{0,02 V_b - 2 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-3} + V_b} \right)$$

Ex (5)

a) - produit de solubilité de :



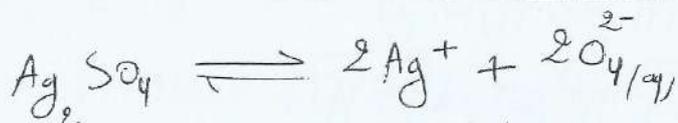
$$S = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

La dissolution d'une mole de AgCl fournit 1 mole de Ag^+ et une mole de Cl^- .

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{d'où } S = s^2 = (1,3 \cdot 10^{-5})^2 \Rightarrow \boxed{S' = 1,7 \times 10^{-10}}$$

* Ag₂SO₄ :



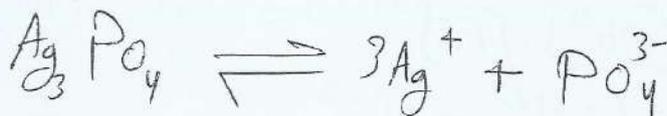
- La dissolution de $2,6 \times 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfate d'argent fournit $2 \times 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$ de Ag^+ et $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de SO_4^{2-}

$$S' = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$S = (2s)^2 \cdot s = 4s^3 \Rightarrow S = 4(2,6 \cdot 10^{-2})^3$$

$$\boxed{S' = 7,03 \cdot 10^{-5}}$$

* Ag₃PO₄ :



$$S' = [\text{Ag}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = 3 \times 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$K = (2 \times 10^{-5} \cdot 10) (10^{-5} \cdot 10)$$

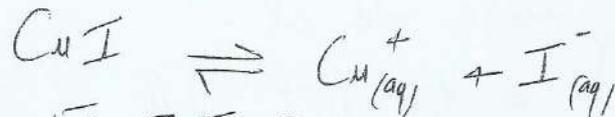
$$S = 27(1,63 \cdot 10^{-5})^4$$

$$| S = 1,906 \cdot 10^{-18} |$$

b) - Calcul de ~~Solubilité~~ Solubilité:

Soit s La solubilité en mole/l du Corps Condensé

* CuI:



$$S = [\text{Cu}^{+}] [\text{I}^{-}] \text{ On a } [\text{Cu}^{+}] = [\text{I}^{-}] = s \text{ mol/l}$$

$$M(\text{CuI}) = 190,5 \text{ g mole}^{-1} \text{ On a } S' = s^2$$

$$\Rightarrow s = \sqrt{S' \cdot 10^{-12}}$$

$$S' = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

$$S' = 190,5 \times 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ g.l}^{-1}$$

$$| S' = 4,26 \cdot 10^{-4} \text{ g.l}^{-1} |$$



d'après l'équation s mole dissout fournit s mol Pb^{2+} et $2s$ mole de F^{-}

$$S' = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2$$
$$= s (2s)^2 = 4s^3$$

$$s = \left(\frac{S'}{4} \right)^{1/3}$$

$$\Rightarrow s = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$M(\text{PbF}_2) = 245 \text{ g mol}^{-1}$$

$$D = 245 \times 2,1 \cdot 10^{-}$$

$$D = 0,515 \text{ g/l}$$

Ex 10 :

No(H) = +1 sauf pour les hydrures
ioniques tel que LiH dont No(H) = -1

No(O) = -2 sauf pour les peroxydes ex H_2O_2 dont $No(O) =$

d) * PH_3 : $x + 3(+1) = 0 \Rightarrow No(P) \text{ dans } PH_3 = -3$

* HPO_2 : $1 + x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = No(P) \text{ dans } HPO_2 = +3$

* H_2PO_3 : $1 + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow No(P) \text{ dans } H_2PO_3 = +5$

* H_3PO_4 : $3 + x + 4(-2) = 0 \Rightarrow No(P) \text{ dans } H_3PO_4 = +5$

* HSO_4^- : $1 + x + 4(-2) = -1 \Rightarrow No(S) \text{ dans } HSO_4^- = +6$

* H_2S : $2(+1) + x = 0 \Rightarrow No(S) \text{ dans } H_2S = -2$

c) No(Fe) dans $Fe^{2+} = +2$

No(Fe) dans $Fe^{3+} = +3$

No(Fe) dans $Fe = 0$

شكرا لجميع الطلبة والطالبات الذين ساهموا في هذا العمل

مجموعة الواتساب SVT S1

هناك مجموعة بالفيس بوك اسهر عليها من أراد الانضمام اليها وشكرا

[/https://www.facebook.com/groups/1908535139415063](https://www.facebook.com/groups/1908535139415063)

ربما ستجدون عدم احترام ترتيب التمارين الموجود ب SERIES

مع وجود بعض النقص

شكرا لكل من ساهم في هذا العمل

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

