

Epreuve de chimie générale (semestre 1) / Durée 1H30

- I) Soit la réaction chimique suivante : $\text{FeO (s)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightleftharpoons \text{Fe (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$
- 1- Calculer les variations d'enthalpie ΔH_r° , d'entropie ΔS_r° et d'enthalpie libre ΔG_r° relatives à cette réaction chimique à $T = 298 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$.
 - 2- Commenter les valeurs numériques de ΔH_r° , ΔS_r° et ΔG_r° ?
 - 3- Calculer l'enthalpie ΔH_r° à $T = 600 \text{ K}$.
 - 4- Dans une enceinte initialement vide, on mélange à $T = 900 \text{ K}$, 1 mole de H_2 et 4 moles de FeO . La pression totale est maintenue constante égale à 1 atmosphère.
 - a- Donner l'expression de la constante d'équilibre K_p en fonction des pressions partielles.
 - b- Calculer le nombre de moles de $\text{H}_2\text{O(g)}$ à l'équilibre. K_p étant égale à 1,3

Données thermochimiques : $T = 298\text{K}$ et $P = 1\text{atm}$.

Espèce chimique	FeO (s)	H ₂ (g)	Fe (s)	H ₂ O (g)
ΔH_f° (kJ.mole ⁻¹)	- 266	0	0	- 242
S° (J.K ⁻¹ .mole ⁻¹)	57	130	27	189
C_p (J.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	48	29	25	35

II) On considère une solution A de CH_3COOH ($C_A = 0,10 \text{ M}$) et une solution B de NaOH ($C_B = 0,10 \text{ M}$). On donne : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

- 1- Calculer le pH des solutions A et B ?
- 2- Calculer le pH des mélanges suivants :
 - a- 500 ml de A (CH_3COOH) + 500 ml de B (NaOH).
 - b- 400 ml de A (CH_3COOH) + 600 ml de B (NaOH).
 - c- 600 ml de A (CH_3COOH) + 400 ml de B (NaOH).

III) On considère la pile électrochimique suivante :

Pt /Fe³⁺ (0,01M) ; Fe²⁺ (0,02 M) / / MnO₄⁻ (0,01 M) ; Mn²⁺ (0,05 M)/ Pt

- 1- Ecrire la demi-équation pour le couple ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et calculer son potentiel d'électrode $E_1 = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$.
- 2- Ecrire la demi-équation en milieu acide ($[\text{H}^+] = 1 \text{ mole/l}$) pour le couple ($\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$) et calculer son potentiel d'électrode $E_2 = E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$.
- 3- Calculer la f.e.m (ΔE) de cette pile électrochimique.
- 4- Ecrire la réaction globale d'oxydoréduction entre les deux couples.

Données : $E_2^\circ = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; $E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

Corrigé

Exercice I

1-

- $\Delta H^{\circ}_r = \Delta H^{\circ}_f(\text{H}_2\text{O},\text{g}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{FeO},\text{s})$
- $\Delta H^{\circ}_r = -242 + 266 = 24 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta S^{\circ}_r = S^{\circ}(\text{H}_2\text{O},\text{g}) + S^{\circ}(\text{Fe},\text{s}) - S^{\circ}(\text{FeO},\text{s}) - S^{\circ}(\text{H}_2,\text{g})$
- $\Delta S^{\circ}_r = 189 + 27 - 130 - 57 = 29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ou $(0,029 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1})$
- $\Delta G^{\circ}_r (T=298\text{K}) = \Delta H^{\circ}_r(298\text{K}) - [298 \times \Delta S^{\circ}_r(298\text{K})]$
- $\Delta G^{\circ}_r (T=298\text{K}) = 24 - [298 \times 0,029] = 15,36 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$

2-

- $\Delta H^{\circ}_r = 24 \text{ kJ/mol} > 0$: la réaction endothermique dans le sens direct.
- $\Delta S^{\circ}_r = 29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} > 0$: le désordre augmente.
- $\Delta G^{\circ}_r (T=298\text{K}) = 15,36 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1} > 0$: réaction impossible dans le sens direct (non spontanée à $T = 298 \text{ K}$ et à $P = 1 \text{ atm}$)

3- Variation de l'enthalpie de réaction avec la température sans changement d'état physique (aucune espèce chimique ne change son état physique) , on applique la loi de Kirchhoff :

- $\Delta H_r^{\circ} (T_2) = \Delta H_r^{\circ} (T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \text{ d}T$
- $\Delta C_p = C_p(\text{H}_2\text{O},\text{g}) + C_p(\text{Fe},\text{s}) - C_p(\text{FeO},\text{s}) - C_p(\text{H}_2,\text{g})$
- $\Delta C_p = 35 + 25 - 29 - 48 = -17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$ ($-0,017 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$)
- $\Delta H_r^{\circ} (T_2) = \Delta H_r^{\circ} (T_1) + \Delta C_p (T_2 - T_1)$
- $\Delta H_r^{\circ} (T_2 = 600 \text{ K}) = +24 - 0,017 (600 - 298) = +18,87 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$

4-

a- La constante d'équilibre K_p : $K_p = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{équilibre}}$

b- Tableau d'avancement de la réaction :

	FeO(s)	+ H ₂ (g)	↔	Fe(s)	+ H ₂ O(g)
Etat initial t = 0	4 moles	1 mole		0	0
Etat t	4 - x	1-x		x	x
Etat d'équilibre t = t _{éq}	4 - x _{éq}	1-x _{éq}		x _{éq}	x _{éq}

Les pressions partielles des espèces à l'état gaz : H₂ et H₂O

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{totale}}} P_t = \frac{x_{\text{éq}}}{1} P_t$$

$$P_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2)}{n_{\text{totale}}} P_t = \frac{1-x_{\text{éq}}}{1} P_t \quad \text{et}$$

$$K_p = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)_{\text{équilibre}} = \frac{x_{\text{éq}}}{1-x_{\text{éq}}}$$

$$x_{\text{éq}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{éq}} = \frac{K_p}{1+K_p} = \frac{1,3}{1+1,3} = \frac{1,3}{2,3} = 0,565 \text{ mole}$$

Exercice II

1-

- **Solution A** [CH_3COOH acide faible de concentration $C_A = 0,1 \text{ M}$ ($\text{pK}_a = 4,75$)]:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_A) = \frac{1}{2} (4,75 - \log 0,1) = 2,87$$

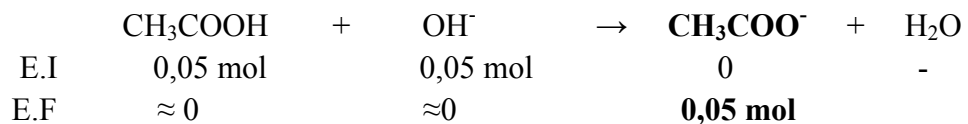
- **Solution B** [NaOH (OH^-) base forte de concentration $C_B = 0,1\text{M}$] :

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log C_B = 14 + \log [\text{OH}^-] = 14 + \log 0,1 = 13$$

2- pH des mélanges :

$$n_A = n(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_A \cdot V_A \quad \text{et} \quad n_B = n(\text{NaOH}) = n(\text{OH}^-) = C_B \cdot V_B$$

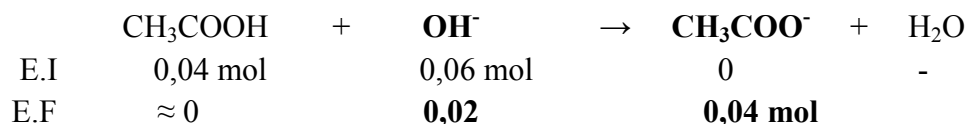
- a- **500 ml de A** ($n_A = 0,05 \text{ mol}$) + **500 ml de B** ($n_B = 0,05 \text{ mol}$) : réaction entre un acide faible CH_3COOH et une base forte OH^- (réaction totale)



pH d'une base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-])$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (4,75 + \log 0,05) = 8,72$$

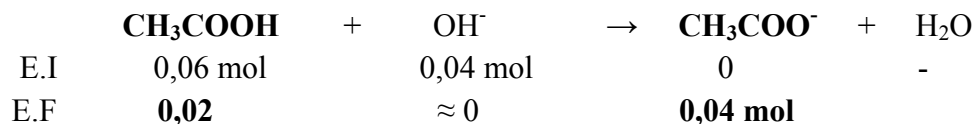
- b- **400 ml de A** ($n_A = 0,04 \text{ mol}$) + **600 ml de B** ($n_B = 0,06 \text{ mol}$) : réaction entre un acide faible CH_3COOH et une base forte OH^- (réaction totale)



pH d'une base forte (la base forte impose son pH) : $\text{pH} = 14 + \log [\text{OH}^-]$

$$\text{pH} = 14 + \log(0,02) = 12,30$$

- c- **600 ml de A** ($n_A = 0,06 \text{ mol}$) + **400 ml de B** ($n_B = 0,04 \text{ mol}$) : réaction entre un acide faible CH_3COOH et une base forte OH^- (réaction totale)



pH d'une solution tampon (acide faible et sa base conjuguée dans le mélange final) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,75 + \log \frac{0,04}{0,02} = 4,75 + \log 2 = 5,05$$

$$\text{pH} = 14 + \log(0,02) = 12,30$$

Exercice III

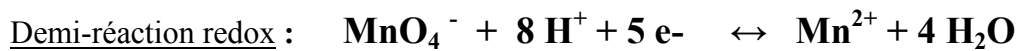
1- Le couple 1 : (Fe^{3+}/Fe^{2+})



Potentiel d'électrode :

- $E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$
- $E_1 = 0,77 + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{0,01}{0,02}\right) = 0,75 \text{ V}$

2- Le couple 2 : (MnO_4^-/Mn^{2+}) en milieu acide [H^+] = 1 M (pH = 0)

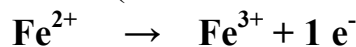


Potentiel d'électrode :

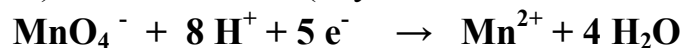
- $E_2 = E_{12}^0 + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}\right)$
- $E_2 = 1,51 + \frac{0,06}{5} \log\left(\frac{0,01}{0,05}\right) = 1,50 \text{ V}$

3- La force électromotrice de la pile **f.e.m** = ΔE

$E^+ = E_2$ (pole positif) : c'est la Cathode (réduction de MnO_4^- à la Cathode)

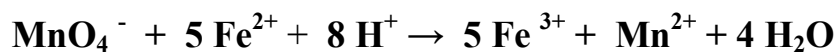


$E^- = E_1$ (pole négatif) : c'est l'Anode (oxydation de Fe^{2+} à l'Anode)

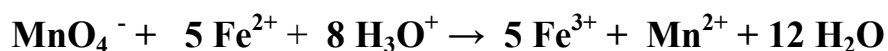


$$\Delta E = E^+ - E^- = E_2 - E_1 = 1,50 - 0,75 = 0,75 \text{ V}$$

4- La réaction d'oxydoréduction : l'oxydant le plus fort (MnO_4^-) avec le réducteur le plus fort (Fe^{2+}) :



Ou



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

