

Contrôle terminal de Chimie

Thermodynamique Chimique (durée : 1 H 15)

Exercice I

Soit une solution d'acide acétique CH_3COOH de concentration c .

- 1- Ecrire la réaction de l'acide avec l'eau. Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction de la concentration de l'acide et de son taux de dissociation : $K_a(c, \alpha)$.
- 2- Calculer α pour les concentrations suivantes: $c = 10^{-1}$; 10^{-2} ; $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- 3- Quelle est le taux de dissociation de l'acide acétique quand sa concentration tend vers 0. Répondre en justifiant votre réponse.
- 4- Quel est le pH de la solution pour $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$?
- 5- On mélange 20 mL la solution pour $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ avec 20 mL d'acide chlorhydrique HCl à 0,1 M. Quel est le pH du mélange obtenu ?
- 6- On dose 20 mL de la solution à $c = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ avec de la soude NaOH à 0,1 mol L^{-1} .
 - a- Donner le pH de la solution pour 10 mL de soude versée.
 - b- Quel est le pH de la solution au point équivalent?

Données : $K_a = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Exercice II

L'eau oxygénée H_2O_2 se comporte aussi bien en oxydant qu'en réducteur.

- 1 – Ecrire les demi-réactions correspondant aux couples rédox **1** : $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et **2** : $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$
Ecrire l'équation de Nernst donnant les potentiels d'oxydoréduction correspondants E_1 et E_2 en fonction du pH et de la concentration de l'eau oxygénée (avec $p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$).
- 2 –Ecrire la réaction de décomposition de l'eau oxygénée et calculer l'enthalpie libre standard de réaction, puis la constante d'équilibre associée. Que peut-on conclure du point de vue de la stabilité thermodynamique d'une solution d'eau oxygénée ?

Néanmoins, les solutions d'eau oxygénée peuvent être conservées pendant un certain temps, car la décomposition est lente du point de vue cinétique.

- 3 – Montrer que l'eau oxygénée oxyde totalement l'ion ferrocyanure $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ à $\text{pH} = 0$.
Ecrire la réaction d'oxydoréduction et calculer sa constante d'équilibre thermodynamique.
- 4- Montrer que l'ion ferricyanure $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ peut oxyder l'eau oxygénée à $\text{pH} = 0$. Ecrire la réaction d'oxydoréduction correspondante et calculer sa constante thermodynamique.

Données à 25 °C (298 K)

$$E^\circ_1(\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,776 \text{ V/ESH}$$

$$E^\circ_1(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,695$$

$$\text{V/ESHE}^\circ([\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}) = E^\circ_3 = 0,69 \text{ V/ESH}$$

$$\text{à } 25^\circ\text{C} : \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,06 \text{ V}$$