

*Après 1995 le programme des classes STL CLPI a été modifié, en conséquence les sujets posés aux sessions du baccalauréat des années précédentes ont été allégés pour être en adéquation avec les nouveaux programmes et ont été classés par thèmes abordés*

## PRECIPITATION

### I. 1995.

Le fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$  (fluorine) est un composé peu soluble dans l'eau. La constante de solubilité (produit de solubilité) est telle que  $\text{p}K_s = 10,4$ .

I. On mélange  $45,0 \text{ cm}^3$  de solution de chlorure de calcium à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $5,0 \text{ cm}^3$  de solution de fluorure de sodium à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Faire l'inventaire des ions en solution et calculer leurs concentrations en supposant qu'il n'y ait aucune réaction chimique.

2. Un précipité est susceptible de se former. Ecrire l'équation de la réaction de précipitation.

3. Dans les conditions de l'expérience, ce précipité apparaît-il? Justifier la réponse

II. On prépare une solution saturée de fluorure de calcium dans l'eau pure.

1. On ne tient pas compte de l'influence des ions fluorure sur l'eau. Calculer la solubilité  $s$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) du fluorure de calcium dans l'eau pure.

2. En fait, l'acide fluorhydrique H.F. est un acide faible de  $\text{p}K_a = 3,17$ .

a. Quelle est la fonction de l'ion fluorure?

b. On ajoute une solution d'acide fort ( $\text{H}^+_{\text{aq}}$ ) à la solution saturée de fluorure de calcium: soit  $s'$  la nouvelle solubilité, comparer qualitativement  $s$  et  $s'$ .

### II. 1991 (Paris).

données: produit ionique de l'eau:  $K_e = 10^{14}$   
 $\text{p}K_a$  du couple acide benzoïque/benzoate = 4,2  
 $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$                        $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$   
produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium  $K_s = 8,9 \cdot 10^{12}$

I. On dispose d' $1,00 \text{ L}$  d'une solution aqueuse S de benzoate de potassium de concentration molaire  $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Calculer le pH de cette solution. La relation utilisée sera démontrée, on précisera les approximations faites et on vérifiera qu'elles sont justifiées. L'ion benzoate sera symbolisé par  $\text{B}^-$ , l'acide benzoïque par  $\text{BH}$ .

II. On ajoute, sans variation de volume,  $0,0200$  mole de chlorure de magnésium à un litre de la solution S.

1. Montrer que, dans les conditions de l'expérience (le pH étant voisin de 8,5), le précipité d'hydroxyde de magnésium n'apparaît pas.

2. La solubilité du benzoate de magnésium est  $0,190 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a. Calculer le produit de solubilité du benzoate de magnésium (on négligera l'action de l'ion benzoate sur l'eau).

b. Montrer que dans les conditions ci-dessus le précipité du benzoate de magnésium n'apparaît pas.

c. Un précipité apparaît lorsqu'on a ajouté une masse  $m$  de chlorure de magnésium solide. Quel est le composé qui précipite? Quelle est la valeur minimale de  $m$ ?

### III. 1990 (Lille).

La solubilité dans l'eau du chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  est  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Calculer son produit de solubilité.

2. Calculer la solubilité de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  dans une solution de nitrate d'argent de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

3. On veut dissoudre  $0,15$  mole de chromate d'argent dans  $500 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ammoniaque.

Calculer la concentration minimale nécessaire de cette solution. (on donne la constante de dissociation du complexe diammine argent (I):  $K_D = 6;3 \cdot 10^{-8}$ ; on néglige l'action de  $\text{NH}_3$  sur l'eau).

#### IV. 1989 (Lille).

Etude de la solubilité du bromure d'argent.

donnée: à 25°C,  $K_{s \text{ AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13}$

1. Rappeler la définition de la solubilité d'un soluté dans un solvant.
2. Calculer la solubilité  $s$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) du bromure d'argent dans l'eau pure à 25°C.
3. A 25°C, dans une solution de bromure de potassium de concentration molaire  $C_{\text{KBr}} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , on dissout du bromure d'argent solide.  
Calculer la solubilité  $s'$  du bromure d'argent dans cette solution.

#### V. 1988 (Lille).

Les hydroxydes de fer (II),  $\text{Fe(OH)}_2$ , et de fer III,  $\text{Fe(OH)}_3$ , sont peu solubles dans l'eau. A 20°C, leurs produits de solubilité sont:  $K_s(\text{Fe(OH)}_2) = 10^{-15}$  et  $K_s(\text{Fe(OH)}_3) = 10^{-38}$

1. Dans une solution tampon ammonium/ammoniac, de  $\text{pH} = 9,50$  on introduit les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , chacun à la concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Indiquer après avoir effectué un calcul approprié, s'il y a précipitation de l'hydroxyde de fer (II), de l'hydroxyde de fer (III).

2. Dans le mélange ci-dessus, on place une électrode de platine qui prend le potentiel  $E$  et une électrode au calomel de potentiel fixe  $E_{\text{cal}} = 0,246$ . Calculer la valeur de la tension de cellule  $U = E - E_{\text{cal}}$ .

données: potentiel normal rédox du système  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ :  $E^0 = 0,770 \text{ V}$  ( $E$  et  $E_{\text{cal}}$  sont mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène)

$$\frac{RT}{F} \ln(a) = 0,06 \log(a)$$

#### VI. 1986 (Nancy-Metz remplacement).

I. On introduit dans un litre d'eau à 25°C,  $10^{-2} \text{ mol}$  d'oxalate de calcium  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  solide.

1. Sachant que le produit de solubilité de l'oxalate de calcium est  $K_s = 2,5 \cdot 10^{-19}$  à 25°C, dites si la solution est saturée
2. Calculer la concentration molaire des différentes espèces en solution.

II. On ajoute à présent à la solution saturée d'oxalate de calcium précédente, du nitrate de fer (III) sans variation de volume. Sachant que les ions fer (III) forment avec les ions oxalate le complexe  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  dont la constante de dissociation est telle que  $\text{p}K_D = 20$

1. expliquer qualitativement ce que l'on observe
2. déterminer le nombre de moles de nitrate de fer (III) qu'il suffit d'ajouter à cette solution pour solubiliser la totalité du solide
3. calculer dans ces conditions les concentrations molaires des différentes espèces chimiques en présence.

#### VII. 1986 (Nancy-Metz).

données: les produits de solubilité des hydroxydes de cérium sont:



le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$

le potentiel rédox normal du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  sera considéré dans les conditions de l'étude égal à  $E^0 = 1,44 \text{ V}$

dans l'équation de Nernst, on prendra: 
$$\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

On mélange  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ions  $\text{Ce}^{4+}$  de concentration molaire égale à  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $150 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant  $0,025 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ .

On plonge dans la solution obtenue une lame de platine dont on suivra le potentiel en fonction du pH.

La variation du pH de la solution se fera de 0 à 10 (sans variation de volume).

1. Calculer les pH de début de précipitation des deux hydroxydes.
2. Calculer le potentiel de la lame de platine pour les valeurs de pH suivantes:  
a. pH = 1                      b. pH = 5                      c. pH = 9

### VIII. 1985. (Nancy-Metz remplacement)

I. Le sulfure de fer (II) FeS est un solide dont le produit de solubilité à 25°C est  $K_S = 6.10^{-18}$ , les concentrations molaires étant exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.

1. Calculer sa solubilité  $s_1$ , en mol.L<sup>-1</sup>, dans l'eau pure à 25°C.
2. Calculer sa solubilité  $s_2$ , en mol.L<sup>-1</sup>, dans une solution de sulfure de sodium de concentration molaire 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> (on ne tiendra pas compte dans cette question I. du rôle basique de l'ion sulfure).

II. Une solution aqueuse saturée en sulfure d'hydrogène a une concentration molaire en sulfure d'hydrogène libre de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. On peut faire varier le pH de cette solution par ajout d'acide ou de base sans variation notable de volume.

1. Exprimer la concentration molaire de la solution en ion sulfure, en fonction de sa concentration molaire en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.
2. On ajoute, sans variation notable de volume, à 1 L de cette solution de sulfure d'hydrogène, 10<sup>-2</sup> mol d'ions de fer (II).

Déterminer le pH de début de précipitation du sulfure de fer.

données:                      - constante du couple sulfure d'hydrogène / ion hydrogénosulfure  $K_1 = 10^{-7}$   
   - constante du couple ion hydrogénosulfure / ion sulfure  $K_2 = 1,6.10^{-14}$

### IX. 1982 (Nancy-Metz).

La solubilité de l'hydroxyde de magnésium dans l'eau pure est 9.10<sup>-6</sup> kg.L<sup>-1</sup> à 18°C.

1. Calculer le pH de la solution saturée d'hydroxyde de magnésium.
2. Calculer le produit de solubilité de cet hydroxyde.
3. 0 18°C, on ajoute progressivement à un litre de solution de chlorure de magnésium de concentration molaire 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, une solution de soude de concentration molaire 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Quel est le volume de soude nécessaire pour que l'hydroxyde de magnésium commence à précipiter?

donnée:                      masses molaires (en kg.mol<sup>-1</sup>):      Mg: 24.10<sup>-3</sup>      O: 16.10<sup>-3</sup>      H: 1.10<sup>-3</sup>

### X. 1981 (Dijon-Nancy).

I. On possède une solution aqueuse acide renfermant des ions argent (Ag<sup>+</sup>) à la concentration molaire initiale de 5.10<sup>-2</sup>.mol.L<sup>-1</sup> et des ions magnésium (Mg<sup>2+</sup>) à la concentration molaire initiale de 1.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

1. On fait varier le pH par addition progressive d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, cet ajout conduisant à une variation de volume négligeable. Quel est le pH de début de précipitation de chacun des deux hydroxydes?
2. Quelle est la concentration molaire en ions Ag<sup>+</sup> dans la solution quand les ions Mg<sup>2+</sup> commencent à précipiter?

II. On désigne par  $s$  (mol.L<sup>-1</sup>) la solubilité des ions Mg<sup>2+</sup> en milieu aqueux.

1. Déterminer la relation qui lie log ( $s$ ) au pH de la solution après précipitation.
2. Calculer  $s$  pour pH = 10.

III. On dissout 0,2 mole de gaz ammoniac dans un dm<sup>3</sup> d'eau, sans variation appréciable de volume.

1. Quel est le pH de la solution (toutes les formules qu'il sera nécessaire d'utiliser pour calculer le pH seront démontrées et on justifiera les approximations faites)?
2. Si on ajoute à cette solution 10<sup>-2</sup> mole d'ions Mg<sup>2+</sup>, y a-t-il précipitation?

IV. Dans un  $\text{dm}^3$  de solution aqueuse de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute, sans variation de volume appréciable, une mole de gaz ammoniac.

1. Quel est le pH de cette solution?

2. Si on ajoute à cette solution  $10^{-2}$  mole d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ , y a-t-il précipitation?

V. Dans un  $\text{dm}^3$  de solution aqueuse de chlorure de magnésium  $\text{MgCl}_2$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute, sans variation de volume appréciable, une mole de chlorure d'ammonium et de l'ammoniac.

A partir de quelle quantité d'ammoniac (exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) l'hydroxyde de magnésium commence-t-il à précipiter?

données:  $K_S(\text{AgOH}) = 10^{-8}$   $K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-12}$   
 $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$   
 $\text{pK}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$

### XI. 1981 (Bordeaux).

Soit une solution contenant des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  à la même concentration molaire  $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour séparer ces cations on choisit d'en précipiter un sous forme d'hydroxyde en ajoutant de l'hydroxyde de sodium à la solution initiale.

1. Quel est celui des deux hydroxyde qui précipite à pH le moins élevé? (justifier la réponse)

2. A quel pH doit-on se placer pour que le premier cation soit entièrement précipité sans que le second ait commencé à précipiter? (on considère qu'un cation est entièrement précipité lorsque sa concentration molaire  $c$  est  $c = 10^{-4}c_0$ )

données: produits de solubilité des hydroxydes à  $25^\circ\text{C}$ : hydroxyde de baryum  $K_S = 5 \cdot 10^{-3}$   
hydroxyde de magnésium  $K_S = 10^{-11}$   
produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

### XII. 1980 (Paris-Créteil-Versailles).

I. On ajoute graduellement une solution d'hydroxyde de sodium, très concentrée, à  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure de calcium dans l'eau pure à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quelle sera la valeur du pH de la solution quand l'hydroxyde de calcium (II) commencera à précipiter?

II. On sature en carbonate de calcium (II) une solution aqueuse tamponnée à  $\text{pH} = 8,4$ . Pour cela on ajoute du carbonate de calcium solide et pur à un volume  $V$  de solution tamponnée. On admet que l'addition du corps solide n'entraîne pas de variation notable du volume  $V$ .

1. Montrer que l'ion  $\text{HCO}_3^-$  est l'espèce carbonée prépondérante dans la solution saturée à l'équilibre.

2. Calculer la solubilité du carbonate de calcium (II) dans la solution tamponnée à  $\text{pH} = 8,4$  (l'exprimer en  $\text{mol.L}^{-1}$ ).

3. Calculer  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  et  $[\text{CO}_2 \text{ dissous}]$  dans la solution saturée à l'équilibre.

données:  $K_S = 5 \cdot 10^{-6}$  à la température de l'expérience pour  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $K_e = 10^{-14}$  (produit ionique de l'eau)

$K_a(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 4 \cdot 10^{-7}$   $K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 5 \cdot 10^{-11}$   
 $K_S(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$

et d'ammonium)  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et de  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'alun ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .

On plonge dans cette solution une électrode de platine, ce qui constitue la demi-pile 1.

La demi-pile 2 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans un mélange (B) contenant  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions étain (IV) et  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions étain (II).

I. 1. Ecrire le couple rédox et exprimer le potentiel de la demi-pile 1. Calculer ce potentiel.

2. Ecrire le couple rédox intervenant dans le mélange (B), exprimer le potentiel de la demi-pile 2 puis calculer ce potentiel.

3. On associe les deux demi-piles.

a. Faire le schéma de la pile ainsi réalisée.

b. Calculer la force électromotrice de la pile.

c. Indiquer la polarité des électrodes et la réaction qui se produit à chaque électrode quand la pile débite.

II. Après un certain temps de fonctionnement, le potentiel de l'électrode 2 est égal à 0,20 V.

1. Calculer les concentrations molaires en ions étain (II) et en ions étain (IV) à l'équilibre.
2. En déduire les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  à l'électrode 1.
3. Quelle est alors la f.é.m. de la pile?

III. Dans  $100 \text{ cm}^3$  de solution contenant  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  on ajoute une solution à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de thiocyanate de potassium KSCN; les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  donnent avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  une coloration rouge sang due aux complexes thiocyanato-fer (III).

Dans ce qui suit, on considérera que seul l'ion de formule  $\text{FeSCN}^{2+}$  intervient.

1. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe et donner l'expression de la constante de dissociation.
2. La coloration rouge est visible dès que la concentration molaire de l'ion complexe est égale à  $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ .
  - a. Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $(\text{FeSCN}^{2+})$  présentes dans le mélange lorsque la coloration rouge apparaît. (On admet que le volume de la solution de thiocyanate est suffisamment faible pour être négligeable devant le volume initial -ce qui sera ensuite vérifié)
  - b. Quel volume de solution de thiocyanate de potassium à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  doit-on introduire?

données:  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,67 \text{ V}$   $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$

$$\text{à } 298\text{K} \quad \frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

pour le complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$ , on donne  $\text{p}K_D = 2,1$  ( $K_D$ : constante de dissociation)

## II. 1994.

La pile à combustible.

données:  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = P_0$ : pression de référence

$$T = 298\text{K} \quad \frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$$

potentiels standards:  $0,00 \text{ V} = E^0(\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz}))$   $1,23 \text{ V} = E^0(\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq}))$

par commodité, dans cet exercice, on notera  $\text{H}^+$  les ions hydrogènes en solution aqueuse

I. Soit une «électrode à hydrogène» c'est-à-dire une demi-pile mettant en jeu le couple rédox:  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{gaz})$ .  
Donner l'expression du potentiel de cette électrode  $E_1$ .

II. Soit une «électrode à oxygène» c'est-à-dire une demi-pile mettant en jeu le couple rédox:  $\text{O}_2(\text{gaz})/\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$

1. Ecrire l'équation de la réaction caractérisant cette électrode.
2. Donner l'expression du potentiel de cette électrode  $E_2$ .

III. On considère la pile formée par l'association des deux demi-piles précédentes.

1. Quelle réaction chimique globale se produit dans cette pile quand elle débite?
2. Donner l'expression de la f.é.m. de cette pile en fonction de  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ,  $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ ,  $P(\text{O}_2)$  et  $P(\text{H}_2)$ , le pH ayant la même valeur dans les deux demi-piles.
3. Calculer la f.é.m. de cette pile dans le cas où  $P(\text{O}_2) = P(\text{H}_2) = 10^5 \text{ Pa}$

## III. 1993 (Paris).

On prépare une solution (S) en dissolvant 0,1 mole de nitrate d'argent et 0,3 mole de cyanure de sodium par litre. Il se forme l'ion complexe dicyanoargentate (I).

I. On plonge dans cette solution (S) une électrode d'argent dont on mesure le potentiel par rapport à l'E.N.H.:  $E = -0,40 \text{ V}$ .

Calculer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  libres dans cette solution.

II. En faisant les approximations habituelles (complexe très stable), calculer la constante de formation du complexe.

III. On forme une pile en associant les deux compartiments suivants:

- 1<sup>er</sup> compartiment: électrode d'argent plongeant dans la solution (S)  
 - 2<sup>ème</sup> compartiment: électrode de platine plongeant dans une solution contenant  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfate de chrome (III),  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de dichromate de potassium et de l'acide sulfurique pour obtenir une valeur du pH voisine de 2.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Calculer sa f.é.m. au début du fonctionnement; indiquer, en les justifiant, les polarités des électrodes.

données: potentiels normaux d'oxydoréduction:  $E^0 \text{ Ag}^+/\text{Ag} = 0,80 \text{ V}$        $E^0 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,36 \text{ V}$   
 $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$

#### IV. 1992 (Paris).

Une électrode de cuivre plonge dans une solution de sulfate de cuivre (II) de concentration  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . On relie la demi-pile ainsi formée à une seconde demi-pile constituée d'une lame de platine plongeant dans une solution de pH = 0 et contenant  $0,5000 \text{ mol.L}^{-1}$  de dichromate de potassium et  $0,0050 \text{ mol.L}^{-1}$  de sulfate de chrome (III).

1. Ecrire pour chacune des deux demi-piles la demi-équation correspondante.
2. Calculer le potentiel de chaque électrode.
3. Faire un schéma de la pile en indiquant la polarité de chaque électrode. Justifier le choix.
4. Calculer la force électromotrice de la pile. On supposera la température constante et égale à 298 K.

données: potentiels rédox standards à 298 K:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}: +0,34 \text{ V}$        $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}: +1,33 \text{ V}$   
 $2,3 \times \frac{RT}{F} = 0,059$  à 298 K

#### V. 1989. (Lille).

données: à  $25^\circ\text{C}$ ,  $K_S(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$        $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V}$   
 $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,059 \log(x)$  pour  $T = 298 \text{ K}$

Dans  $1 \text{ dm}^3$  de solution de bromure de potassium de concentration molaire égale à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , on introduit une électrode d'argent. On ajoute alors, goutte à goutte, une solution de nitrate d'argent suffisamment concentrée pour négliger tout effet de dilution.

Soit  $E_{\text{Ag}}$  le potentiel de l'électrode d'argent.

1. Calculer  $E_{\text{Ag}}$  lorsque le précipité de bromure d'argent commence à apparaître.
2. Calculer  $E_{\text{Ag}}$  quand 99,9% des ions bromure initialement présents dans la solution sont sous forme de précipité de bromure d'argent.
3. Calculer  $E_{\text{Ag}}$  à l'équivalence.

## VI. 1987. (Nancy-Metz remplacement).

Etude de la solution aqueuse de permanganate de potassium.

Considérons deux couples de potentiel rédox normal  $E^0$ :  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$   
 $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

1. Calculer la constante de l'équilibre rédox entre ces deux couples en précisant l'équation chimique de cet équilibre.
2. L'ion  $\text{MnO}_4^-$  est-il thermodynamiquement stable dans l'eau à  $\text{pH} = 1$ ? Interpréter la valeur de la constante d'équilibre.
3. Comment expliquer qu'une solution de permanganate de potassium dans l'eau acidulée se conserve bien?

## VII. 1987. (Nancy-Metz).

On réalise les deux demi-piles suivantes:

- demi-pile n°1:  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , à une concentration de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans laquelle plonge une lame de cuivre
- demi-pile n°2:  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à laquelle on a ajouté  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution d'ammoniac à une concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans laquelle plonge une lame de cuivre

L'expérience a lieu à une température de  $20^\circ\text{C}$ .

remarque: on supposera la quantité d'ammoniac suffisante pour faire disparaître le précipité de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . On considérera que seul le complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  stable est formé.

On relie les deux demi-piles à l'aide d'un pont ionique et on mesure une différence de potentiel de  $0,38 \text{ V}$  entre les deux électrodes.

1. Calculer le potentiel  $E_1$  pris par la lame de cuivre par rapport à la solution dans la demi-pile n°1.
2. Calculer le potentiel  $E_2$  pris par la lame de cuivre par rapport à la solution dans la demi-pile n°2.
3. Calculer la concentration molaire en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution contenue dans la demi-pile n°2.
4. Calculer la constante de dissociation,  $\text{p}K_0$  de  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

donnée: potentiel rédox normal  $E_0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$

## VIII. 1984 (Nancy-Metz remplacement).

On étudie la pile constituée par les deux demi-piles suivantes:

- demi-pile n°1: électrode de platine  
solution: mélange  $\text{MnO}_4^- (10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Mn}^{2+} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$   
 $\text{pH} = 2$   
 $E_1^0 = +1,51 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$
- demi-pile n°2: électrode de platine  
solution: mélange  $\text{Sn}^{2+} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) / \text{Sn}^{4+} (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$   
 $E_2^0 = +0,15 \text{ V}$  à  $\text{pH} = 0$

- I. 1. Déterminer le potentiel de chaque électrode.
2. Déterminer les polarités de la pile ainsi constituée.
3. Calculer la f.é.m. de cette pile.

II. On se propose de doser à  $\text{pH} = 0$ , une solution de  $\text{Sn}^{2+}$  par une solution de permanganate de potassium.

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
3. Que peut-on en conclure?

III. Sachant que pour  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $K_{S1} = 10^{-56}$  et que pour  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $K_{S2} = 10^{-27}$ , calculer les  $\text{pH}$  de début de précipitation des hydroxydes à partir d'une solution contenant des ions stanneux et stanniques à la concentration molaire de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



### IX. 1983 (Nancy-Metz).

On plonge une lame de cuivre dans une solution de sulfate ferreux et une autre dans une solution de nitrate d'argent. Décrire et expliquer ce qu'on observe.

I. Calculer par rapport à une électrode à hydrogène,

1. le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de platine plongeant dans une solution contenant  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> d'ions ferreux et  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> d'ions ferriques.
2. le potentiel d'une demi-pile composée d'une lame de cuivre immergée dans une solution contenant  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> d'ions cuivriques.

II. On associe ces deux demi-piles.

1. Faire un schéma de la pile.
2. Indiquer les polarités des électrodes, le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
3. Quelle est la f.é.m. de cette pile?
4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu lorsque la pile débite.
5. Calculer la constante d'équilibre relative à cette équation bilan.
6. Quelles sont les concentrations molaires des différentes espèces ioniques lorsque la pile est usée?

données:  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$   $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$   
 $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$   $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77 \text{ V}$   
RT  
— ln (a) = 0,06 log (a)  
F

### X. 1983 (Orléans-Tours).

données: potentiel normal du couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$ :  $E^0 = -0,740$   
potentiel normal du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ :  $E^0 = 0,799 \text{ V}$

On étudie la pile formée par la jonction des deux électrodes suivantes:  $\text{Cr}/\text{Cr}^{3+} // \text{Ag}^+.\text{Ag}$ .

1. Quel est, à 25°C, le potentiel pris par une lame d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration molaire 0,100 mol.L<sup>-1</sup>?
2. Quel est le potentiel pris par une lame de chrome plongeant dans une solution de sulfate de chrome (III) de concentration molaire 0,100 mol.L<sup>-1</sup>?
3. Faire un schéma de la pile, indiquer sa polarité et le sens du courant. Ecrire les équations chimiques des réactions qui ont lieu aux électrodes. Ecrire l'équation de la réaction globale qui a lieu lorsque la pile débite.
4. Calculer la force électromotrice de la pile.
5. Calculer la constante d'équilibre de la réaction chimique. En déduire les concentrations finales en  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$  quand la pile ne débite plus.

N.B. on prendra: RT  
— ln (x) = 0,059 log (x)  
F

### XI. 1982 (Orléans-Tours).

On constitue la pile de concentration suivante:

- compartiment n°1: électrode d'argent; solution de nitrate d'argent de concentration  $C_1 = 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>
- compartiment n°2: électrode d'argent; solution de nitrate d'argent de concentration  $C_2 = 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>

1. Exprimer le potentiel pris par chacune des électrodes de façon littérale. Calculer les deux potentiels d'électrode.
2. Déterminer la force électromotrice de la pile ainsi constituée.
3. On introduit dans le compartiment n°2 du chlorure de sodium solide de telle façon que la concentration des ions chlorure libres dans la solution en équilibre avec le chlorure d'argent précipité soit égale à  $10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. On mesure à nouveau la différence de potentiel entre les deux électrodes et on trouve  $E = +0,522 \text{ V}$ . Donner l'expression

données:            potentiel normal d'oxydoréduction du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag} = + 0,80 \text{ V}$   
on prendra:         $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$  à  $25^\circ\text{C}$

**XII. 1980 (Montpellier-Bordeaux).**

On plonge une lame de platine dans une solution contenant  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

1. Donner l'expression du potentiel pris par la lame de platine et calculer sa valeur.
2. a. Etudier qualitativement les modifications qui se produisent si on impose à l'électrode de platine un potentiel égal à  $0,86 \text{ V}$ .  
b. Déterminer dans ce cas les concentrations molaires des ions ferreux et ferriques.
3. Quel potentiel faut-il imposer à l'électrode de platine pour que la concentration molaire des ions ferriques soit, à l'équilibre, le centième de sa valeur initiale.

donnée: potentiel normal du couple ferrique-ferreux:  $+ 0,77 \text{ V}$ .

## pH-métrie

### I. 1994.

L'ion hydrogène en solution aqueuse.

Toutes les solutions sont à 25°C.

Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$

I. Une solution  $S_1$  d'acide propanoïque de concentration  $c_1 = 0,330 \text{ mol.L}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 2,7$ .

1. Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques contenues dans cette solution; en déduire le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ .

2. Définir et calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'acide propanoïque dans cette solution  $S_1$ .

II. A  $100 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$ , on ajoute  $200 \text{ cm}^3$  d'une solution de propanoate de sodium de concentration  $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Calculer le  $\text{pH}$  du mélange ainsi obtenu.

2. Comment nomme-t-on un tel mélange et quelles sont ses caractéristiques?

### II. 1990 (Lille).

Le fluorure d'hydrogène est un acide faible de  $\text{p}K_A = 3,20$

1. On dispose d'une solution A de HF de concentration molaire  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a. Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans cette solution.

b. Calculer leur concentration molaire en justifiant les approximations éventuelles.

c. Calculer le  $\text{pH}$  de A.

2. Une solution B contient  $0,050$  mole de fluorure de potassium par litre.

Etablir, avec les approximations usuelles, la relation donnant le  $\text{pH}$  de B. Calculer ce  $\text{pH}$ .

3. On mélange  $100 \text{ cm}^3$  de A et  $100 \text{ cm}^3$  de B. Calculer le  $\text{pH}$  du mélange C obtenu (on précisera les approximations faites).

Donner les caractéristiques de C.

### III. 1989. (Lille).

données: à 25°C,  $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

On considère une solution aqueuse d'ammoniac S, de concentration molaire  $C(\text{NH}_3) = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ .

I. Calculer le  $\text{pH}$  de la solution S en justifiant les approximations éventuellement faites.

II. On s'intéresse maintenant à une solution tampon acido-basique.

1. Comment réalise-t-on une telle solution? On précisera la nature des constituants et l'ordre de grandeur de leur proportion.

2. Quelles propriétés possède-t-elle?

III. On désire fabriquer une solution tampon à partir de la solution S précédente. On dispose:

- d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

- d'une solution de chlorure d'ammonium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

- d'une solution d'éthanoate (acétate) de sodium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$

1. Quelle solution doit-on utiliser? (Justifier le choix).

2. Quel volume de cette solution doit-on ajouter à 1 L de la solution S pour obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = 9,0$ ?

IV. On ajoute du bromure d'argent solide à la solution S. Il se forme l'ion complexe diammine argent I dont la constante de formation (ou constante de stabilité) est  $K_F = 1,7 \cdot 10^7$ .

1. Que peut-on dire de la solubilité  $s''$  du bromure d'argent dans la solution S par rapport à celle observée dans l'eau pure? Justifier qualitativement.

2. Quelle est la valeur de la solubilité  $s''$  du bromure d'argent? Justifier les approximations faites dans le calcul.

donnée:  $K_S(\text{AgBr}) = 5 \cdot 10^{-13}$

#### IV. 1988 (Lille).

On veut obtenir une solution tampon T ion ammonium/ammoniac de pH égal à 9,50.

1. Exprimer le pH de la solution T en fonction des concentrations molaires respectives  $c_a$  et  $c_b$  de l'ion ammonium et de l'ammoniac.

Que vaut ici le rapport  $\frac{c_a}{c_b}$  ?

2. Pour fabriquer le tampon T, on dissout 250 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0,4 mol.L<sup>-1</sup>, une masse m de chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl cristallisé puis on complète à 1 L.

Calculer la masse m.

données: masses molaires atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>): M(H) = 1 M(N) = 14 M(Cl) = 35,5  
 $pK(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

#### V. 1987 (Nancy-Metz remplacement).

Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac par l'acide chlorhydrique.

Les solutions initiales d'ammoniac et d'acide chlorhydrique ont même concentration. L'équivalence a été obtenue pour 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique versé.

Les résultats du dosage sont les suivants:

volume d'HCl versé (cm <sup>3</sup> )	0	2	5	8	9	10	11	15
pH de la solution	11,12	9,85	9,24	8,60	8,30	5,27	2,30	1,70

1. Quel est le  $pK_A$  du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>? Justifiez votre réponse.

2. a. Quelle est la concentration molaire initiales en NH<sub>3</sub>?

b. Démontrer la formule en justifiant les approximations.

c. Calculer les concentrations molaires en [OH<sup>-</sup>] et [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>].

3. Retrouver par le calcul le pH au point d'équivalence.

4. On dispose d'un indicateur coloré, le rouge de méthyle ( $pK_A = 5$ ).

a. Qu'est-ce-qu'un indicateur coloré?

b. Sur quel intervalle de pH le virage de cet indicateur se produit-il?

c. On considère qu'on observe bien une coloration si l'une des deux formes est dix fois plus concentrée que l'autre. Cet indicateur convient-il au dosage? Justifier.

5. Quelle masse de chlorure de magnésium peut-on dissoudre au maximum dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 0,05 mole de NH<sub>3</sub> et 0,05 mole de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup> sans que l'hydroxyde de magnésium précipite?

$K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \cdot 10^{-12}$   $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,24$

$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$   $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

6. L'ammoniac en solution aqueuse donne le complexe Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> de constante de dissociation  $K_D = 10^{-7}$ . Calculer la masse (en gramme) de chlorure d'argent qu'il est possible de dissoudre dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'ammoniac à 10<sup>-1</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

$K_S(\text{AgCl}) = 1,56 \cdot 10^{-10}$

$M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$

### VI. 1987 (Nancy-Metz).

1. a. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium dont la concentration est de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . b. Démontrer la relation utilisée et justifier les approximations faites.
- c. Calculer les concentrations en ions oxhydriques,  $[\text{OH}^-]$  et en acide acétique,  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ .
2. Calculer la fraction d'éthanoate de sodium hydrolysé en pourcentage molaire.
3. A  $100 \text{ cm}^3$  de la solution d'éthanoate de sodium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute:
  - a.  $30 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) à une concentration de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de la solution obtenue.
  - b.  $40 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique ( $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) à une concentration de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de la solution obtenue.

données:

$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{p}K_A = 4,7$$

### VII. 1986 (Nancy-Metz remplacement).

1. Soit une solution S de cyanure de potassium de concentration molaire  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de cette solution S.
2. A  $20 \text{ cm}^3$  de S, on ajoute  $30 \text{ cm}^3$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution  $S_1$ . Calculer le pH de  $S_1$ .

donnée:  $K_A(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 4,9 \cdot 10^{-10}$

N.B.: on établira les relations permettant ces calculs de pH et on vérifiera les approximations effectuées

### VIII. 1985 (Nancy-Metz remplacement).

- I. Une solution aqueuse, appelée A, de cyanure d'hydrogène a une concentration molaire de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Son pH est 4,7 à  $25^\circ\text{C}$ .  
Calculer la constante du couple cyanure d'hydrogène/ion cyanure à  $25^\circ\text{C}$ , en justifiant les éventuelles approximations.
- II. On ajoute à  $10 \text{ cm}^3$  de la solution A précédente,  $4 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse, appelée B, d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .
  1. Ecrire l'équation de la relation.
  2. Quelle sorte de solution a-t-on obtenue?
  3. Etablir la relation donnant le pH du mélange obtenu, en justifiant les approximations faites.
  4. Calculer ce pH.
- III. A  $10 \text{ nouveaux cm}^3$  de la solution A, on ajoute cette fois,  $10 \text{ cm}^3$  de la solution B.
  1. Etablir la relation donnant le pH du mélange obtenu en justifiant les approximations faites.
  2. Calculer ce pH.

### IX. 1985 (Nancy-Metz).

Une solution d'acide chlorhydrique S a une concentration  $C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Déterminer le pH de la solution S.
2. A partir de la solution S, on veut préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 3,5$  en ajoutant l'un des composés purs, suivants:  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCO}_2\text{Na}$  (totalelement dissocié),  $\text{NaOH}$ .
  - a. Quel composé faut-il ajouter? Justifier.

b. Quelle masse de produit pur faut-il introduire dans un litre de solution S pour obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = 3,5$  (on suppose que le mélange est réalisé sans variation de volume)?

3. Dans un litre de cette solution tampon, on introduit  $10^{-3}$  mole de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et  $10^{-3}$  mole de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ .

a. Que se passe-t-il?

b. Calculer les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  libres.

données:  $\text{pK}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$   $\text{pK}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,7$   
 $\text{K}_S(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15}$   $\text{K}_S(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-37}$   
 $M(\text{Na}) = 23$   $M(\text{O}) = 16$   $M(\text{H}) = 1$   $M(\text{C}) = 12$

### X. 1984 (Nancy-Metz).

On dispose de deux solutions acides A et B ayant même  $\text{pH}$ : la solution A contient  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide benzoïque et la solution B,  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure d'hydrogène.

1. Calculer le  $\text{pH}$  des solutions A ou B.

2. Calculer le coefficient d'ionisation  $\alpha$  de l'acide benzoïque dans la solution A, ainsi que la constante d'acidité du couple acide benzoïque/benzoate.

3. A  $10 \text{ cm}^3$  de B, on ajoute  $10 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant  $10^{-3} \text{ mol}$  d'acide sulfurique par L.

a. Quelle est la concentration molaire en  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution ainsi obtenue?

b. Quel est son  $\text{pH}$ ?

4. A  $10 \text{ cm}^3$  de A, on ajoute  $10 \text{ cm}^3$  de soude de concentration molaire  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Etablir la relation donnant le  $\text{pH}$  de ce mélange en justifiant les approximations effectuées et calculer ce  $\text{pH}$ .

### XI. 1984 (Orléans-Tours).

I. Une solution d'acide éthanóïque (acide acétique) à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  a un  $\text{pH} = 2,88$  à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Calculer la constante  $K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

2. Calculer le coefficient de dissociation de l'acide éthanóïque.

II. On mélange  $80 \text{ cm}^3$  de solution d'acide éthanóïque à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $20 \text{ cm}^3$  d'éthanoate de sodium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ; le  $\text{pH}$  de la solution obtenue est  $4,15$ .

1. Exprimer les concentrations des diverses espèces chimiques en solution.

2. En déduire la valeur de la constante  $K_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ . On donne  $K_e = 10^{-14}$ .

Démontrer toutes les formules utilisées.

### XII. 1983 (Orléans-Tours remplacement).

Etablir les expressions utilisées et justifier les approximations.

donnée:  $\text{pK}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,20$

1. Quelle est la concentration d'une solution de chlorure d'ammonium dont le  $\text{pH}$  vaut  $5,1$ .

2. Calculer le volume de soude à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  qu'il faut ajouter à  $250 \text{ cm}^3$  de la solution précédente pour réaliser une solution tampon de  $\text{pH} = 9$ .

### XIII. 1982 (Nancy-Metz).

On demande d'établir les relations avant de les utiliser et de justifier les approximations faites.

donnée:  $\text{pK}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  on prendra  $\text{pK} = 14$  pour le produit ionique de l'eau

On dispose, à  $25^\circ\text{C}$ , d'un litre d'ammoniaque de concentration molaire  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenant du rouge de méthyle. A cette solution, on ajoute goutte à goutte une solution très concentrée d'acide chlorhydrique de telle sorte que la variation de volume de la solution soit négligeable. On appelle  $x$  le nombre de moles d'acide chlorhydrique ajouté.

1. Calculer le  $\text{pH}$  de la solution initiale.

2. Etablir la relation  $\text{pH} = f(x)$  quand  $x$  varie de  $0$  à  $0,1$ .

Calculer le pH pour les valeurs de x suivantes: 0,02 mol; 0,05 mol; 0,08 mol.

3. Calculer le pH au point d'équivalence.

4. Le rouge de méthyle est un acide faible de  $pK = 5,4$ .

Calculer les pH limites de sa zone de virage; cet indicateur convient-il pour le dosage précédent?

#### XIV. 1980 (Montpellier-Bordeaux).

1. Quel volume de gaz ammoniac, pris dans les conditions normales de pression et de température, faut-il dissoudre dans  $300 \text{ cm}^3$  d'eau pour que le pH de la solution ainsi obtenue soit de 10,92?

2. a. Quel volume d'une solution à  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide nitrique (acide fort), faut-il ajouter à la solution précédente pour obtenir l'équivalence?

b. Calculer le pH de cette nouvelle solution ainsi obtenue.

N.B.: il sera nécessaire d'établir toute relation utilisée et de justifier les approximations

données: couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ;  $pK_a = 9,25$   
volume molaire:  $22400 \text{ cm}^3$  (conditions normales)

#### XV. 1980 (Dijon).

On demande d'établir les formules avant de les utiliser et de justifier les approximations faites.

donnée:  $pK(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$

On dispose, à  $25^\circ\text{C}$ , d'un litre de solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire volumique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contenant de la phénolphthaléine. A cette solution on ajoute goutte à goutte une solution très concentrée d'hydroxyde de sodium de telle sorte que la variation de volume de la solution initiale soit négligeable.

I. Calculer le pH de la solution initiale ( $x = 0$ ).

II. 1. Etablir la relation donnant le pH de la solution en fonction de x quand x varie de 0 à 0,1.

2. Calculer le pH pour les valeurs suivantes de x: 0,02 0,04 0,06 0,08 mol.

3. Que penser du cas où  $x = 0,05$  mole?

III. Calculer le pH au point d'équivalence.

IV. La phénolphthaléine est un acide faible de  $pK = 9,1$ , que l'on désigne par AH. On rappelle les limites généralement admises pour la coloration:

- solution incolore:  $\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \geq 10$       - solution rose violacée:  $\frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]} \leq 0,1$

a. Calculer les valeurs du pH délimitant la zone de virage de cet indicateur.

b. Cet indicateur convient-il bien pour le dosage précédent? Justifier la réponse.

## EQUILIBRE

### I. 1994.

données: 1 bar =  $10^5$  Pa =  $P_0$  = pression de référence  
les gaz seront tous considérés comme parfaits

On chauffe à 450°C un mélange de 1,0 mole de diazote et 3,0 moles de dihydrogène sous une pression constante  $P = 300$  bar.

On observe la réaction suivante:  $N_{2(gaz)} + 3 H_{2(gaz)} = 2 NH_{3(gaz)}$

A l'équilibre, le mélange contient 0,67 mole d'ammoniac.

1. Calculer la composition molaire du mélange à l'équilibre.
2. Calculer les pressions partielles des trois gaz à l'équilibre (exprimées en bar).
3. Donner l'expression de la constante  $K_p$  associé à l'équilibre de synthèse de l'ammoniac. Calculer  $K_p$  à 450°C.
4. A 500°C,  $K_p$  vaut  $10^{-6}$ . Dire si la réaction de synthèse de l'ammoniac est exothermique ou endothermique. Justifier la réponse.

### II. 1993 (Paris).

On place, à 277°C, dans un récipient de 4 L, une mole de pentachlorure de phosphore. On observe la réaction de dissociation suivante:  $PCl_{5(gaz)} = PCl_{3(gaz)} + Cl_{2(gaz)}$

La pression se stabilise à  $15,9 \cdot 10^5$  Pa.

1. Calculer le nombre de moles de gaz à l'équilibre.
2. En déduire la composition du mélange gazeux.

donnée: constante des gaz parfaits  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### III. 1991 (Paris).

données: les gaz sont considérés comme parfaits  
1 bar =  $10^5$  Pa  
la masse molaire du dibrome vaut  $M = 160 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
température d'ébullition du dibrome sous 1 bar: 332 K  
 $\Delta H_{\text{VHP}}^{\text{Br}_2} = 30,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
enthalpie standard de formation à 332 K à partir de  $\text{Br}_2(\text{liq.})$ ,  $\text{N}_2(\text{gaz})$  et  $\text{O}_2(\text{gaz})$   
\*de NO  $\Delta H_{\text{1f}}^{\text{NO}} = 90,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
\*de NOBr  $\Delta H_{\text{2f}}^{\text{NOBr}} = 81,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

I. 1. Calculer la variation d'enthalpie standard relative à la réaction en phase gazeuse



2. Indiquer, en justifiant les réponses, le sens du déplacement de l'équilibre par modification
  - a. de la température
  - b. de la pression totale du système homogène

II. Dans un récipient initialement vide, de volume invariable égal à un litre, on introduit une quantité de monoxyde d'azote telle que la pression de ce gaz dans le réacteur soit de  $5,73 \cdot 10^4$  Pa à 332 K. On ajoute 0,70 G de dibrome liquide.

1. Calculer, en mole, les quantités de dibrome et de monoxyde d'azote introduites.



2. Quand l'équilibre est atteint, à 332 K, on constate qu'il ne reste plus de dibrome liquide et que la pression régnant dans le réacteur vaut  $6,18 \cdot 10^4$  Pa.
- En déduire la quantité de matière totale à l'équilibre puis celle de NOBr.
  - Calculer, en bar, les pressions partielles des trois constituants du mélange?
  - En déduire la constante de l'équilibre de formation de NOBr,  $K_p$ , à 332 K.

#### IV. 1985 (Nancy-Metz).

On étudie l'équilibre  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$

On fait passer un courant d'éthane sur un catalyseur de déshydrogénation. La pression totale est maintenue constante et égale à  $P = 1$  bar. La température est de  $620^\circ C$  dans une première expérience et de  $700^\circ C$  dans une seconde. L'équilibre étant atteint, on mesure le volume d'hydrogène; L'hydrogène représente 16,8% du mélange en volume à  $620^\circ C$  et 29,45 à  $700^\circ C$ .

- Quelle est la composition centésimale du mélange à l'équilibre aux deux températures?
- Déterminer les pressions partielles des trois constituants gazeux et la constante d'équilibre  $K_p$  aux deux températures.
- Quelle est l'influence de la température sur l'équilibre? En déduire si la déshydrogénation de l'éthane est une réaction exo ou endothermique.

#### V. 1984 (Nancy-Metz remplacement).

(1)

Etude de l'équilibre  $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$

La constante d'équilibre  $K_p$  est égale à 6,24 bars à 1200 K.

- Pour l'équilibre considéré, établir la relation littérale liant les constantes  $K_p$  et  $K_c$  à la température TK.  
application numérique: Calculer  $K_c$  à 1200 K. On prendra  $R = 8,3 \cdot 10^{-2}$  bar.L.K<sup>-1</sup>
- Sachant qu'à cette température, la réaction étudiée est endothermique dans le sens (1), quel effet aura une élévation de température sur l'équilibre considéré?
- Quelle influence aura une élévation de pression totale sur cet équilibre?
- On étudie l'équilibre à 1200 K sous la pression de 1 bar. Calculer le pourcentage de dissociation.
- Dans un récipient de 20 L, on introduit 15 g d'éthane et 1 g de dihydrogène. Calculer le nombre x de moles d'éthène obtenu si la température est maintenue à 1200 K.

données: masses molaires: C =  $12 \text{ g.mol}^{-1}$  H =  $1 \text{ g.mol}^{-1}$   
on prendra la pression atmosphérique égale à 1 bar



II. La période ou demi-vie de l'iode 131 est de huit jours.

1. Au bout de combien de temps reste-t-il 1% de cet isotope?
2. Quel pourcentage reste-t-il au bout de 10 périodes?

III. On a déterminé expérimentalement la période de l'iode 131 de la manière suivante: un échantillon d'iodure de potassium contenant une fraction d'iode 131 est placé sous un compteur. On note le nombre de désintégrations par minute A, à différentes dates t en jours. On considérera l'activité de l'iode 131 constante pendant un intervalle de temps  $\Delta t$  de une minute, en effet celui-ci est court par rapport à la période T.

t (jours)	3	7	10	16	20	26	30
A (coups par minute)	2080	1475	1130	680	480	286	202

1. Tracer le graphe  $\ln(A) = f(t)$  sur papier millimétré.
2. Déterminer graphiquement la constante de radioactivité,  $\lambda$ , et en déduire la période T de l'iode 131 en jours.
3. Déterminer l'activité  $A_0$  de l'échantillon (à la date prise comme origine des temps) et l'exprimer en Becquerel.

données: vitesse de la lumière dans le vide:  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$   
 masse de l'électron:  $m = 5,5.10^{-4} \text{ u}$   
 masses des nucléides:  ${}_{53}\text{I} = 130,8770 \text{ u}$   ${}_{131}\text{Xe} = 130,8754 \text{ u}$   
 ${}_{52}\text{Te} = 129,8782 \text{ u}$   ${}_{132}\text{Xe} = 131,8746 \text{ u}$   
 1 Becquerel = 1 désintégration par seconde  
 $1 \text{ u} = 1,66.10^{-27} \text{ kg}$   
 $1 \text{ MeV} = 1,6.10^{-13} \text{ J}$

#### V. 1984 (Nancy-Metz).

I. Une désintégration nucléaire est une réaction d'ordre 1. La loi cinétique concerne la totalité des radionucléides de l'échantillon étudié. On désigne par  $N_0$  le nombre de nucléides au temps  $t = 0$  et par N le nombre de nucléides au temps T.

1. Comment varie N en fonction du temps? Exprimer mathématiquement la loi de désintégration nucléaire.
2. En déduire la constante de vitesse  $\lambda$  d'une désintégration nucléaire en fonction de période T.  
application numérique:  $T = 0,71.10^9 \text{ ans}$
3. Calculer le temps au bout duquel 20% des radionucléides initiaux subsistent.
4. Quel temps faudra-t-il pour que la moitié des radionucléides subsistant précédemment soient à leur tour désintégrés? Justifier.
5. Représenter graphiquement  $N = f(t)$  en utilisant les résultats donnés et calculés précédemment.

II. L'uranium  ${}^{235}\text{U}$  est le nucléides que l'on appellera A. Sa durée de demi-vie (ou période) est  $T = 0,71.10^9 \text{ ans}$ .

1. La désintégration nucléaire de A consiste principalement en une émission de particules  $\alpha$  ( ${}^4\text{He}$ ). En quel nucléide B se transforme A?
2. B est aussi un radionucléide, dont la désintégration nucléaire consiste en une émission de particules  $\beta$  (électrons).
  - a. En quel nucléide C se transforme B?
  - b. Justifier la provenance de l'électron émis par chaque nucléide.

données:

226 88	Ra	227 89	Ac	232 90	Th	231 91	Pa	238 92	U	(237) 93	Np	(242) 94	Pu	(243) 95	Am
-----------	----	-----------	----	-----------	----	-----------	----	-----------	---	-------------	----	-------------	----	-------------	----

### VI. 1984 (Orléans-Tours).

Un noyau de béryllium 10 a une masse de 10,0113 u. L'isotope 10 est noté  $^{10}\text{Be}$ . La masse d'un neutron est  $m_n = 1,00866$  u, celle du proton  $m_p = 1,00727$ u.

1. Calculer en unité de masse atomique u, la masse théorique du noyau.
2. En déduire le défaut de masse.
3. En appliquant la relation d'Einstein, calculer en MeV l'énergie moyenne de liaison par nucléon du béryllium 10.

données:  $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$   
 $1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ J}$   
 $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

### VII. 1983 (Nancy-Metz).

1. Etablir les structures électroniques des éléments hydrogène, azote, aluminium et chlore dans leur état fondamental.

H: Z = 1 N: Z = 7 Al: Z = 13 Cl: Z = 17

2. En utilisant la représentation par cases quantiques, donner la structure de la couche électronique externe,
  - a. de l'aluminium et du chlore dans la molécule de chlorure d'aluminium
  - b. de l'azote et de l'hydrogène dans la molécule d'ammoniac.

En déduire la nature des liaisons dans ces deux composés.

3. Comparer les couches électroniques externes de l'aluminium et de l'azote dans le chlorure d'ammonium et l'ammo-niac.

Quelles propriétés peut-on déduire pour chacun de ces deux corps?

### VIII. 1981 (Dijon-Nancy).

Le système légal des masses atomiques est basé sur la masse atomique 12,000 de l'isotope 12 du carbone. Le carbone naturel est un mélange de deux isotopes dont le nombre de nucléons est respectivement 12 et 13. La masse atomique du carbone naturel est 12,011. On ne tiendra pas compte de l'isotope 14 qui se trouve à l'état de traces (masse ato-mique du carbone 13 = 13,006).

1. Quel est le nombre de protons et de neutrons contenus dans les noyaux de deux isotopes?
2. Calculer la proportion massique des deux isotopes dans le carbone naturel.





## CINETIQUE

### I. 1990 (Lille).

La décomposition catalytique de l'eau oxygénée selon la réaction (1)  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2(\text{gaz})$  est suivie en prélevant des échantillons de  $20 \text{ cm}^3$  à des intervalles de temps déterminés. On dose  $\text{H}_2\text{O}_2$  restant dans ces échantillons par du permanganate de potassium en milieu sulfurique. La concentration molaire du permanganate est  $C_p = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant:

t (min)	0	5	10	20	30	40
v (cm <sup>3</sup> ) de $\text{KMnO}_4$	$v_0 = 40$	32	26	16,6	11	7

I. 1. Ecrire l'équation d'oxydoréduction entre les deux couples dont on donne les potentiels standards:

$$E_1^0(\text{MnO}_4/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad E_2^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$$

2. Calculer la concentration initiale  $C_0$  de l'eau oxygénée.

II. On fait l'hypothèse que la réaction (1) suit une loi cinétique d'ordre 1.

1. Etablir la relation  $C_t = f(t)$ ,  $C_t$  étant la concentration de l'eau oxygénée au temps t.

2. Montrer que cette loi peut se mettre sous la forme

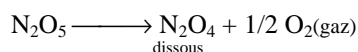
$$\ln \frac{v_0}{v} = kt \quad \text{où } k \text{ est la constante de vitesse}$$

III. 1. D'après les données du tableau, montrer que la loi d'ordre 1 est bien vérifiée.

2. En déduire la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

### II. 1988 (Lille).

L'étude cinétique de la réaction de décomposition de l'hémipentoxyde de diazote,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , en solution dans le tétrachlororméthane



montre que cette réaction est d'ordre 1. Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  vaut 20 min à la température de l'expérience. On note  $c_0$  la concentration molaire initiale de la solution et c sa valeur au temps t.

I. 1. Etablir la relation donnant la concentration molaire c en fonction du temps.

2. Définir le temps de demi-réaction et établir la relation qui le lie à la constante de vitesse k de la réaction.

II. On travaille sur  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution de concentration initiale  $c_0 = 1,60 \text{ mol.L}^{-1}$ .

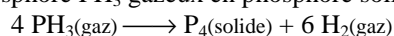
1. Calculer la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction.

2. Calculer le volume V de dioxygène formé au bout de 1h30min.

donnée: volume molaire dans les conditions de l'expérience:  $V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

### III. 1986 (Nancy-Metz remplacement).

La décomposition de l'hydru de phosphore  $\text{PH}_3$  gazeux en phosphore solide s'effectue suivant l'équation:



Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit une certaine quantité d'hydru de phosphore dans un réci-pient de volume constant, maintenu à température constante, et on mesure la pression totale  $P_t$  dans le réci-pient en fonction du temps.

Une expérience, faite avec une pression  $P_0 = 933$  millibars au temps  $t = 0$ , a donné les résultats suivants:

temps (en minutes)	0	126	468	972	1440	1656
$P_t$ (en millibars)	933	939,5	953	973	990,5	999,5

1. Soit  $p(\text{PH}_3)$  la pression partielle de l'hydruure de phosphore à l'instant  $t$ .  
Etablir la relation:  $p(\text{PH}_3) = 3 P_0 - P_t$
2. On se propose de déterminer l'ordre de cette réaction.
  - a. Etablir la relation entre  $P_0$ ,  $p(\text{PH}_3)$  et le temps  $t$  dans l'hypothèse où la réaction est du premier ordre.
  - b. Tracer une courbe expérimentale qui permette d'en déduire que l'hypothèse faite est fondée.
3. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
  - a. Déterminer le temps au bout duquel la quantité initiale d'hydruure de phosphore est réduite de moitié.
  - b. Quelle est alors la pression à l'intérieur du récipient?

#### IV. 1986 (Nancy-Metz).

L'éthanal ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) se décompose en phase gazeuse, en donnant du méthane et du monoxyde de carbone. La réaction se fait dans un réacteur de volume constant dont la température est maintenue constante grâce à une régulation.

Des manomètres permettent de mesurer la pression initiale et les variations de pression du mélange réactionnel; un calcul simple permet d'atteindre la concentration molaire de l'éthanal au temps  $t$ .

Une expérience menée à  $477^\circ\text{C}$  a donné les résultats suivants:

temps $t$ (en minutes)	0	20	40	60
concentration de $\text{CH}_3\text{CHO}$ (en $\text{mol.L}^{-1}$ )	$6,84 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$3,74 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$

1. Montrer que la réaction est d'ordre 2 par rapport à  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .
2. Calculer la constante de vitesse en donnant son unité.
3. Calculer le temps de demi-réaction. Le résultat trouvé est-il en accord avec les valeurs expérimentes?
4. Calculer la pression initiale qui régnait dans le réacteur au temps  $t = 0$ . L'exprimer en bars.

#### V. 1984 (Nancy-Metz remplacement).

Le 1,3-butadiène se dimérise suivant la réaction:  $2 \text{C}_4\text{H}_6(\text{gaz}) \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{gaz})$

A  $326^\circ\text{C}$ , la pression du butadiène dans le récipient est 0,831 bar au temps  $t = 0$ . Pour suivre la réaction, on enregistre les valeurs de la pression totale dans le récipient en fonction du temps  $t$ .

Ces valeurs sont consignées dans le tableau suivant:

temps (minutes)	0	10	20	50	75	100
pression totale (bars)	0,831	0,780	0,733	0,654	0,613	0,587

1. Montrer que la pression partielle de butadiène ( $P_B$ ) s'exprime en fonction de la pression totale ( $P$ ) et de la pression initiale ( $P_0$ ) par la relation:  $P_B = 2P - P_0$
2. a. Dans le cas où la réaction est du second ordre pour le butadiène, établir la relation liant la pression  $P_B$  au temps  $t$ .  
b. Vérifier graphiquement que cette réaction est du second ordre.
3. Calculer la constante de vitesse. En déduire le temps de demi-réaction.

#### VI. 1983 (Nancy-Metz).

A température élevée ( $500^\circ\text{C}$ ), l'éthylamine se décompose selon la réaction:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{gaz}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{gaz}) + \text{NH}_3(\text{gaz})$

On peut suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps par l'évolution de la pression.

Au temps initial  $t = 0$ , la pression est  $P_0 = 72 \text{ mbar}$ .



On note ensuite l'accroissement de pression  $\Delta P$  en fonction du temps:

t (en min)	4	8	20	38
$\Delta P$ (en mbar)	22	38	62	70

1. Soit  $a$  la concentration en éthylamine au temps  $t = 0$ ,  $(a - x)$  sa concentration au temps  $t$ . Etablir la relation:

$$\frac{a}{a - x} = \frac{P_0}{P_0 - \Delta P}$$

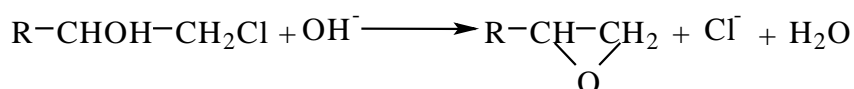
2. Démontrer graphiquement que la réaction est d'ordre un.

3. Calculer la constante de vitesse  $k$ .

4. Calculer le temps de demi-réaction.

### VII. 1983 (Orléans -Tours remplacement).

La décomposition en milieu basique d'une chlorhydrine se fait selon le schéma suivant:



La réaction est du premier ordre par rapport à chacun des réactifs.

1. Expliquer pourquoi, en milieu tampon acido-basique, cette réaction suit une loi cinétique de premier ordre.

2. A  $18^\circ\text{C}$ , en solution aqueuse, on fait une série de mesures dans un milieu tampon donné. On trouve les valeurs suivantes pour la concentration en chlorure, la concentration initiale en R-CHOH-CH<sub>2</sub>Cl étant  $C_0 = 6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

temps de réaction (en min)	150	310	580	1040	1650
$[\text{Cl}^-]$ (en $\text{mmol.L}^{-1}$ )	0,90	1,75	2,85	4,20	5,25

Déduire de ces mesures la valeur de la constante de vitesse de la loi du premier ordre après en avoir établi l'expression littérale.

3. Si on opère dans les mêmes conditions, quel sera le temps au bout duquel les 9/10 du composé initial auront réagi?

### VIII. 1982 (Orléans-Tours).

A température élevée, l'éthylamine se décompose par réaction irréversible en éthène et en ammoniac suivant la réaction:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{gaz}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{gaz}) + \text{NH}_3(\text{gaz})$

Cette réaction qui s'accompagne d'une variation du nombre total de moles gazeuses est suivie à  $500^\circ\text{C}$  par la mesure de la pression totale au sein d'un réacteur de volume constant. Les mesures ont donné les résultats suivants:

t (en min)	0	2	4	8	20	30
P (en bars)	$7,24 \cdot 10^{-2}$	$8,42 \cdot 10^{-2}$	$9,47 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,41 \cdot 10^{-1}$

1. Donner l'expression de la loi d'évolution de la concentration en éthylamine en fonction du temps dans l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre.

2. Vérifier que cette expression peut se transformer de la façon suivante en fonction des pressions initiale ( $P_0$ ) et totale ( $P_t$ ):

$$\ln(2P_0 - P_t) \cdot (P_0)^{-1} = -k \cdot t$$

3. A partir des mesures de pression, vérifier que la cinétique de cette réaction est du premier ordre et calculer la constante de vitesse  $k$  en  $\text{min}^{-1}$ .

**IX. 1981 (Dijon-Nancy).**

La décomposition de l'hémioxyde d'azote en phase gazeuse:  $N_2O \longrightarrow N_2 + 1/2 O_2$  a été proposée pour obtenir une atmosphère convenable dans les capsules spatiales. Tanaka et Ozaki ont étudié sa cinétique en introduisant dans un récipient de volume constant préalablement vidé, une certaine quantité (a moles) d'hémioxyde d'azote et en mesurant la pression totale à l'intérieur de l'enceinte en fonction du temps. L'expérience faite à température constante a donné les résultats suivants, la pression étant mesurée en bars (1 bar  $\approx$  1 atm.):

temps (en min)	0	12	25	45	90
pression (en bar)	$P_0 = 1$	1,062	1,120	1,195	1,314

Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de  $N_2O$  à un instant quelconque.

1. Exprimer le nombre total de moles  $n_T$  à un instant t en fonction de a et de  $\alpha$ .
2. En appliquant la loi des gaz parfaits à l'instant initial (t = 0, P =  $P_0$ ) et à l'instant t, exprimer  $\alpha$  en fonction de P et  $P_0$ .
3. Exprimer la pression partielle de  $N_2O$  en fonction de P et  $\alpha$ .
4. Calculer les valeurs des pressions partielles de  $N_2O$  aux différents temps de l'expérience.
5. Montrer que la réaction est d'ordre 1 (on utilisera de préférence une méthode graphique).
6. Calculer la constante de vitesse et le temps de demi-réaction.

**X. 1981 (Bordeaux).**

Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320°C suivant la réaction:  $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$   
Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume constant maintenu à 320°C. On mesure alors la pression totale  $P_t$  dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduit aux résultats suivants:

t (en secondes)	0	100	210	250	350	380	3450
$P_t$ (en bars)	0,519	0,628	0,722	0,746	0,800	0,826	0,850

1. Soient  $P_0$  la pression initiale et P la pression partielle du chlorure de sulfuryle à l'instant t. Etablir la relation  $P = 2 P_0 - P_t$ .
2. On se propose de montrer que la réaction est du premier ordre. Pour cela:
  - a. supposer que la réaction est du premier ordre de constante de vitesse k. Etablir la relation entre  $P_0$ , P et t.
  - b. tracer la courbe expérimentale  $\ln \frac{P_0}{P} = f(t)$ . En déduire que l'hypothèse faite est fondée.
3. Calculer la constante de vitesse de la réaction.
4. Calculer le temps de demi-réaction.

**XI. 1980 (Dijon).**

I. On porte à 340°C un tube scellé renfermant initialement  $10^{-3}$  mole d'hydrogène et  $10^{-3}$  mole d'iode. Lorsque l'équilibre est atteint, on refroidit brusquement le tube et, par dosage, on trouve qu'une quantité de  $0,18 \cdot 10^{-3}$  mole d'iode n'a pas réagi.

En déduire la valeur de la constante d'équilibre à 340°C.

II. Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, on porte à 340°C quatre ballons scellés de 2 litres renfermant chacun initialement  $10^{-3}$  mole d'iode et 0,1 mole d'hydrogène. On les maintient à cette température pendant des temps t différents, puis on les refroidit brusquement et on dose la quantité d'iode z qui n'a pas réagi. On trouve:

	ballon A	ballon B	ballon C	ballon D
temps (minutes)	50	100	150	200
z (moles)	$0,830 \cdot 10^{-3}$	$0,686 \cdot 10^{-3}$	$0,570 \cdot 10^{-3}$	$0,475 \cdot 10^{-3}$

1. Montrer graphiquement que la réaction est du premier ordre par rapport à l'iode.
2. Calculer la constante de vitesse de cette réaction.
3. En déduire le temps de demi-réaction.

## REVISIONS

### I. 1988 (Lille). *précipitation et complexation*

L'hydroxyde de zinc,  $\text{Zn(OH)}_2$ , est peu soluble dans l'eau. L'ion  $\text{Zn}^{2+}$  donne, avec l'ammoniac, l'ion complexe stable tétrammine-zinc (II),  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ .

Dans une solution d'ammoniac, de concentration  $c_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ , on dissout du chlorure d'ammonium jusqu'à obtenir une solution tampon de  $\text{pH} = 9$ . Puis on introduit dans ce tampon des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la concentration  $c_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le précipité d'hydroxyde  $\text{Zn(OH)}_2$  n'apparaît pas.

Montrer, en effectuant le calcul convenable, que la formation de l'ion tétrammine-zinc (II) permet de justifier cette observation.

On considérera que l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est complexé en quasi totalité. Justifier cette approximation.

données: produit de solubilité de  $\text{Zn(OH)}_2$ :  $K_S = 10^{-17}$  à  $20^\circ\text{C}$   
constante de dissociation de  $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ :  $K_D = 10^{-10}$  à  $20^\circ\text{C}$

### II. 1987. (Nancy-Metz remplacement). *précipitation et réduction*

Détermination du produit de solubilité  $K_S$  du sulfate d'argent.

On constitue la pile de concentration suivante:

1<sup>ère</sup> demi-pile: une électrode d'argent plonge dans une solution de nitrate d'argent à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

2<sup>ème</sup> demi-pile: une électrode d'argent plonge dans une solution de nitrate d'argent à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On relie les deux demi-piles par une solution de nitrate d'ammonium.

Le potentiel redox normal du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  est de  $0,80 \text{ V}$ .

1. Calculer la différence de potentiel entre les deux électrodes.

2. On introduit dans la deuxième demi-pile du sulfate de potassium de telle sorte que la concentration en ions sulfate en équilibre avec la sulfate d'argent soit égale à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La différence de potentiel entre les deux électrodes est de  $0,054 \text{ V}$ .

a. Donner l'expression du potentiel pris par l'électrode d'argent dans la deuxième demi-pile en fonction du produit de solubilité  $K_S$  du sulfate d'argent.

b. Calculer  $K_S$ .

### III. 1984 (Orléans-Tours). *précipitation et complexation*

Les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  réagissent en solution avec les ions thiocyanates  $\text{SCN}^-$  pour donner un cation complexe de formule  $\text{FeSCN}^{2+}$ , de couleur rouge et de constante de dissociation  $K_D = 10^{-2}$ , les concentrations étant exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

La coloration rouge du cation complexe n'est perceptible que si sa concentration  $[\text{FeSCN}^{2+}]$  est telle que:

$$[\text{FeSCN}^{2+}] \geq 10^{-5,5} \text{ mol.L}^{-1}$$

donnée: le produit ionique de l'eau vaut  $10^{-14}$

1. On réalise une solution contenant initialement des ions ferriques à la concentration  $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$  et des ions thiocyanates à la concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quelles sont les concentrations finales en ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$  et  $\text{FeSCN}^{2+}$ ?

2. A la solution précédente, on ajoute une base forte (de la soude par exemple) suffisamment concentrée pour pouvoir négliger les variations de volume. Calculer à partir de quel  $\text{pH}$  la coloration rouge du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  disparaît.

On admettra que la seule action des ions  $\text{OH}^-$  est de précipiter les ions ferriques sous forme de  $\text{Fe(OH)}_3$  dont le produit de solubilité est:  $K_S = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-36}$

**IV. 1983 (Orléans-Tours remplacement).** *précipitation, oxydoréduction et complexation*

I. On verse une goutte de nitrate d'argent à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution de chlorure de potassium à  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Montrer que la solution est saturée en chlorure d'argent.
2. Quel sera le potentiel, mesuré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, pris par une lame plongeant dans cette solution?

II. L'ion  $\text{Ag}^+$  donne en solution ammoniacale un ion complexe selon l'équilibre:  $\text{Ag}^+ + n \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$ .

On se propose de déterminer  $n$  et la constante de dissociation  $K_d$  de cet ion complexe.

1. On agite une solution d'ammoniaque (supposé ne contenir que des molécules  $\text{NH}_3$ ) avec du chlorure d'argent solide en excès suffisant pour qu'il ne se dissolve pas entièrement.

Exprimer la solubilité  $S$  (en mole par litre) du chlorure d'argent en fonction de  $K_S$ ,  $K_d$  et de la concentration  $C$  en  $\text{NH}_3$  libre (c'est-à-dire n'entrant pas dans la combinaison complexe).

On négligera la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  simples entrant dans l'évacuation de  $S$

- $S$
2. On constate que le rapport  $\frac{S}{C}$  est indépendant de  $C$ ; en déduire la valeur de  $n$ .
- $C$
3. En prenant la valeur  $S / C = 0,06$ , calculer  $K_d$ .

données:            produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ :  $K_S = 10^{-10}$  (les concentrations étant exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ )  
                         on prendra le volume d'une goutte égal à  $1/20 \text{ cm}^3$   
                         potentiel normal du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ :  $E^0 = 0,80 \text{ V}$   
                          $\frac{RT}{F} = 0,06$

**V. 1983 (Orléans-Tours).**            *précipitation et pHmétrie*

Le cyanure d'argent et un solide peu soluble dans l'eau.

données:            constante de solubilité du cyanure d'argent (produit de solubilité):  $K_S = 1,2 \cdot 10^{-16}$   
                         constante d'acidité du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}$ :  $K_a = 10^{-9,25}$   
                         constante d'acidité du cyanure d'hydrogène:  $K_a = 4,8 \cdot 10^{-10}$

1. Calculer la solubilité  $s$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  du cyanure d'argent dans l'eau pure (on ne tiendra pas compte de l'action des ions du soluté sur les ions du solvant).
2. Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant  $100 \text{ cm}^3$  de solution de nitrate d'ammonium de concentration molaire  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , avec  $0,20 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique de concentration molaire  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .
3. On sature de cyanure d'argent la solution précédente, on tiendra donc compte de l'influence du pH sur la solubilité du cyanure d'argent (on maintient constante la concentration en ions  $\text{H}^+$ ).  
Etablir la relation existant entre  $K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-)$ ,  $K_S$ ,  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$  et la nouvelle solubilité  $s'$  du cyanure d'argent.
4. Que peut-on conclure de l'influence du pH sur la solubilité du cyanure d'argent? Ce résultat est-il compatible avec les lois régissant l'évolution d'un équilibre chimique?

