

Date : 17 janvier 2012

Filière : L2 SM

Durée de l'épreuve : 2h

Module: Chimie générale

Nombre de pages : 2

Tout résultat doit être justifié. Toute approximation doit être posée puis vérifiée.

Exercice 1 : Cinétique

On considère la réaction de décomposition suivante : $\text{AsH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{As}(\text{s}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$.

A la température constante de 310°C, la réaction est suivie en mesurant la pression à l'intérieur de l'enceinte indilatable où elle est réalisée. A l'instant initial, l'enceinte ne contient que du $\text{AsH}_3(\text{g})$ sous une pression P_0 de 784.8 mmHg. Au bout de 3 heures, la pression P s'est élevée à 878.5 mmHg.

- 1) La réaction étant supposée du premier ordre par rapport à $\text{AsH}_3(\text{g})$, exprimer la constante de vitesse k en fonction de la pression P_0 et de la pression P mesurée à l'instant t . En déduire sa valeur numérique.
- 2) Calculer la pression à l'intérieur de l'enceinte à $t_{1/2}$.
- 3) Calculer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Exercice 2 : Complexes

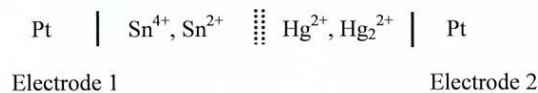
Un mélange est constitué de 150,0 mL d'une solution d' AgNO_3 à $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de 200,0 mL d'une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $5,00 \text{ mol.L}^{-1}$.

Deux complexes peuvent successivement se former : $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ dont K_{f1} vaut $7,4 \cdot 10^8$ et $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ dont K_{f2} vaut $3,9 \cdot 10^4$.

- 1/Calculer les concentrations initiales en réactif. Prévoir le réactif limitant.
- 2/Ecrire les 2 réactions de formation des 2 complexes sachant que pour la formation du deuxième complexe, on utilise le complexe formé lors de la première réaction.
- 3/Ecrire l'équation globale et calculer la constante de réaction globale. Quelle conclusion pouvez-vous faire sur cette réaction globale ?
- 4/Calculer les concentrations finales de toutes les espèces chimiques présentes. Toutes les hypothèses doivent être justifiées.

Exercice 3 : Etude d'une pile

On considère une pile schématisée par :



Avec $[\text{Hg}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{Sn}^{4+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Sn}^{2+}]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les solutions des 2 compartiments ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$.

- 1) a - Calculer le potentiel initial de chacune des électrodes E_{P1} et E_{P2} . Ecrire l'équation de la réaction se produisant à chaque électrode. La représentation ci-dessus correspond-elle bien à la représentation conventionnelle ? Pourquoi ?
 b - Indiquez, sur un schéma, la polarité des 2 électrodes et le sens de passage du courant.
 c - Ecrire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la pile.
- 2) Calculer la f.e.m. de la pile réalisée, en déduire la valeur de la constante d'équilibre K .
- 3) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données : à 25°C

Potentiels standard, à pH=0: $E^\circ(\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

Exercice 4 : Diagramme potentiel-pH simplifié du nickel

On souhaite tracer le diagramme potentiel-pH simplifié du nickel à 25°C, limité aux degrés d'oxydation 0 et II, puis son utilisation pour déterminer la stabilité du nickel dans l'eau à pH=0.

La convention choisie pour les limites des domaines de prédominance sera $C^\circ = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour les solutés et $P^\circ = 1 \text{ bar}$ pour les gaz.

- 1) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
- 2) Ecrire les demi-équations redox et les équations de Nernst relatives aux couples :

Ni^{2+}/Ni	E_1
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	E_2
- 3) Calculer le potentiel standard E°_2 du couple $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$.
- 4) Ecrire les relations donnant le potentiel en fonction du pH pour les 2 couples considérés.
- 5) Tracer le diagramme de Pourbaix simplifié du nickel.
- 6) Indiquer sur le diagramme les domaines de prédominance de chacune des espèces.
- 7) Ecrire la demi-équation électronique du couple correspondant à la réduction de l'eau H^+/H_2 , et établir la relation donnant le potentiel E_3 de ce couple en fonction du pH. Reporter la droite correspondante sur le diagramme de Pourbaix du nickel.
- 8) Le nickel est-il stable, thermodynamiquement, dans une solution acide à pH=0 ? Quelle est, d'après le diagramme tracé, la réaction attendue ?

Données : à 25°C

Produit de solubilité : $\text{p}K_s(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 16$

Potentiel standard, à pH=0: $E^\circ_1(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,24 \text{ V}$