

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 23 et 24 octobre 1996

C. Friedli

Enoncés

1. Dans quel élément le noyau a-t-il le nombre de masse 60 avec 33 neutrons?
2. Le magnésium naturel est constitué par les isotopes $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$ et $^{26}_{12}\text{Mg}$ dont les abondances respectives sont 78,6%, 10,1% et 11,3%. Calculer la masse atomique moyenne du magnésium.
3. Quel est le nombre de masse d'un atome dont le noyau possède 10 neutrons et 9 protons? De quel atome s'agit-il?
4. Les 2 isotopes stables du bore ont respectivement 5 et 6 neutrons. La masse atomique relative du bore naturel est 10,81. Quelle est l'abondance de chaque isotope?

p.12 5. Quelle est l'énergie de liaison du noyau ^7_3Li sachant que les masses du proton et du neutron sont respectivement 1,007825 et 1,008665 uma et celle du ^7_3Li 7,01600 uma?

$3p, 3e^-$
masse: $7 - 3p = 4 \text{ neutrons}$

p.7 6. Calculer la quantité théorique de métal déposé par le passage de 1 F dans les solutions des ions Na^+ , Ca^{++} , Au^+ , Al^{+++} et Sn^{++++} .

7. Calculer les masses moléculaires des composés suivants:

acide chlorhydrique	HCl
acide sulfurique	H_2SO_4
acide nitrique	HNO_3
hydroxyde de potassium	KOH
carbonate de sodium	Na_2CO_3
nitrate d'aluminium	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

p.13-14 8. L'énergie d'arrachement de l'électron $5s^1$ du rubidium est 2,16eV. Calculer la longueur d'onde de la lumière capable de fournir cette énergie.

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 30 et 31 octobre 1996

C. Friedli Série 2

Enoncés

1. Expliquer pourquoi, en changeant le nombre de neutrons dans le noyau d'un élément, celui-ci ne change pas de propriétés chimiques.
2. Donner la configuration électronique :
 - a- des éléments suivants : C, O, Cl, N, Na et Fe
 - b- des ions suivants : Li^+ , O^{2-} , Na^+ , Fe^{2+} et Fe^{3+} .
3. Ecrire la structure de Lewis de N, F et NF_3 .
4. Comment se fait-il que le sodium ait un caractère métallique plus prononcé que le calcium?

5. Donner la formule des composés et la nature de la liaison obtenues en faisant réagir les paires d'éléments suivants:

Al / F_2

Sr / O_2

P / Cl_2

S / H_2

Al / Ca

Ecrire, dans chaque cas, la réaction chimique correspondante.

6. On considère l'hydrogène liquide et l'hydrure de lithium (LiH). Laquelle de ces substances contient-elle le plus d'hydrogène?

La masse volumique de l'hydrogène liquide est de $0,07 \text{ g.cm}^{-3}$. L'hydrure de lithium est un solide cristallin cubique ($a = 4,085 \text{ \AA}$) avec un atome de lithium à chaque sommet et au milieu de chaque face et avec un atome d'hydrogène au milieu de chaque arête et au centre de la maille élémentaire.

PROPÉ

$$\text{PM}(\text{H}) = 1,008$$

$$\text{PM}(\text{Li}) = 6,941$$

par besoin

7. Un vide poussé est nécessaire à l'étude des surfaces métalliques. Cependant, même à ces basses pressions, un grand nombre de molécules gazeuses subsiste dans l'enceinte évacuée. Combien de molécules reste-t-il dans 1 ml de gaz à une pression de 10^{-10} torr et à une température de 23°C ?

$$R = 0,0821 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 6 et 7 novembre 1996 : série 3

C. Friedli

Enoncés

1. On veut sécher de l'air saturé en vapeur d'eau.
- a- à 35°C et 1 atm, combien de g d'eau doit-on éliminer par m³ normaux sachant que la $P_{\text{H}_2\text{O}, 35^\circ\text{C}} = 42,18 \text{ mm Hg}$.
- b- on dispose :
- i) d'une grande quantité d'acide sulfurique à 85% à 25°C, cet acide étant un dessiccant.
 - ii) d'un échangeur de chaleur capable de refroidir l'air à -50°C.

Quel est le système le plus performant si:

$$P_{\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C}} \text{ de H}_2\text{SO}_4 \text{ 85\%} = 0,039 \text{ mm Hg,}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}, -50^\circ\text{C}} \text{ de la glace} = 0.030 \text{ mm Hg}$$

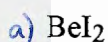
Quelle sera l'humidité relative de l'air séché selon les 2 procédés.

$$P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ à } 25^\circ\text{C} = 23.76 \text{ mm Hg ?}$$

2. Calculer la distance séparant les centres des ions Na⁺ et des ions Cl⁻ dans un cristal de NaCl, sachant que la masse volumique du NaCl est 2,164 g.cm⁻³.

à ne pas confondre avec la structure de la maille structure du cristal ≠ struct. maille

3. Estimer la polarité et indiquer le degré d'oxydation de l'atome central pour les composés covalents suivants:



4. Le volume d'un gaz parfait à 125 °C et 0.55 atm est de 0.782 l.

Calculer :

- le volume à 1 atm. et 0°C (conditions normales)
- le nombre de moles du gaz.

5. Une masse de 2.640 g d'un gaz inconnu occupe un volume de 705.6 ml à 0°C et 1 atm. Quelle est la masse moléculaire de ce gaz ?
6. Les pressions partielles de l'hydrogène, l'azote et l'oxygène dans un gaz sont 30.4, 583.7 et 145.9 mmHg respectivement.
Calculer la composition du gaz en :
- a- % volume
 - b- % masse

Sachant que la limite inférieure d'inflammabilité de l'hydrogène dans l'air est 4% volume à 25 °C. Pouvez-vous travailler avec le gaz en question dans un atelier dont l'équipement n'est pas antidéflagrant.

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 13 et 14 novembre 1996

C. Friedli Série 4

Enoncés

1. L'oxyde de fer possède une stoechiométrie variable. Un composé donné se présente sous forme cubique dont l'arête mesure $4,29 \cdot 10^{-8}$ cm. La masse volumique ρ de ce composé cristallin est de $5,66 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Calculer:

- a) la masse de la maille élémentaire
b) le nombre moyen d'atome de fer et d'atomes d'oxygène dans une maille élémentaire sachant que le rapport Fe/O est de 0,932

$$\text{PM}(\text{Fe}) = 55,847$$

$$\text{PM}(\text{O}) = 16,000$$

2. Un four à combustion de chlore dans l'hydrogène consomme 350kg de chlore à l'heure. Quelle quantité d'eau doit-on introduire dans la colonne de lavage pour obtenir de l'acide chlorhydrique à 35% en poids?

3. L'oléum est une solution de SO_3 dans H_2SO_4 . Une ancienne manière d'exprimer la concentration de SO_3 dans l'oléum consiste à donner le nombre de grammes de H_2SO_4 pur que l'on obtiendrait après hydrolyse totale du SO_3 présent. C'est ainsi que l'on peut avoir de l'oléum à 108 % H_2SO_4 . Déterminer en g SO_3 par kg de H_2SO_4 la concentration correspondante.

$$x \cdot \text{SO}_3 + x \cdot \text{H}_2\text{O} = 1,08 \cdot (x \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)$$

4. Lors de la combustion à haute température du charbon avec de la vapeur d'eau, la composition du mélange gazeux (en pourcentage poids) est la suivante :

H_2	6.43	% poids
CO	67.82	
N_2	10.71	
CO_2	14.02	
CH_4	1.02	

Exprimer la composition du gaz en % volume et en % molaire.

5. On trouve que 0.896 g d'un composé gazeux ne contenant que de l'azote et de l'oxygène occupent 524 cm^3 à la pression de 730 mm Hg et à la température de 28°C . Quelle est la formule moléculaire du gaz.

Réponse des séries d'exercices

Exercice du 23-24 octobre 96 :

- Le nombre de protons 27
L'élément est donc le cobalt et l'isotope est le ${}_{27}^{60}\text{Co}$
- La masse atomique du magnésium naturel = 24,33
- l'atome est le ${}_{9}^{19}\text{F}$
- Les abondances sont de 19,0% pour le ${}_{5}^{10}\text{B}$ et 81,0% pour le ${}_{5}^{11}\text{B}$.
- $\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = 0,04214 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 6,30 \cdot 10^{-12} \text{ J/noyau} = 3,79 \cdot 10^9 \text{ kJ/mole}$
- exemple: 1 éq. $\text{Ca}^{++} \xrightarrow{1\text{F}} \frac{1}{2} (\text{Ca}) = 20,04 \text{ g Ca}$
- exemple: $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2(\text{H}) + (\text{S}) + 4(\text{O}) = 98,08 \text{ g/mole}$
- $E = 3,462 \cdot 10^{-19} \text{ J}, \nu = 5,222 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}, \lambda = 574,5 \text{ nm.}$

Exercice du 30-31 octobre 96 :

- C : $1s^2 2s^2 2p^2$
 O : $1s^2 2s^2 2p^4$
 Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
 N : $1s^2 2s^2 2p^3$
 Na : $1s^2 2s^1$
 Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
- Li^+ : $1s^2$ qui est la structure électronique de He
 O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$ " " " " " " Ne
 Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$ " " " " " " Ne
 Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
 Fe^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

3.



- Leur valeur électro-négativité égales, leur taille est semblable seule l'énergie d'ionisation les différencie: 5,14 pour Na et 6,11 pour le Ca
- $2 \text{ Al} + 3 \text{ F}_2 \rightarrow 2 \text{ AlF}_3$ liaison ionique
 $2 \text{ Sr} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ SrO}$ liaison ionique
 $2 \text{ P} + 3 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ PCl}_3$ liaison covalente
 $2 \text{ P} + 5 \text{ Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ PCl}_5$ liaison covalente
 $\text{S} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ liaison covalente
 $\text{Al} + \text{Ca} \rightarrow$ alliage liaison métallique.
- $1 \text{ cm}^3 \underline{\text{H}_2 \text{ liquide}}$ contient: $4,181 \cdot 10^{22}$ atomes d'hydrogène
 1 cm^3 de LiH contient donc: $5,868 \cdot 10^{22}$ atomes d'hydrogène
 Il y a donc plus d'hydrogène dans 1 cm^3 d'hydrure de lithium que dans 1 cm^3 d'hydrogène liquide.
- $N = 3,2 \cdot 10^6$ molécules

Exercice du 6-7 novembre 96 :

- a- quantité d'eau = 44,64 g , b- Le séchage par refroidissement sera plus performant .
c- Humidité relative = 0.164 % (H₂SO₄), 0.126 % (refroidissement)
- La distance entre 2 ions voisins est de 2.82 Å°
-

	Polarité du composé	D.O. de l'atome central	Doublet(s) non partagés
BeI ₂	non polaire	+II	0
BCl ₃	non polaire	+III	0
PF ₃	polaire	+III	1
SnBr ₄	non polaire	+IV	0
SiCl ₄	non polaire	+IV	0
SCl ₂	polaire	+II	2

- V = 0.294 l , n = 1.3.10⁻² mole.
- La masse moléculaire = 83.8 g/mol.
-

	P _A (mmHg)	y _A	A	n _A	% masse
Hydrogène	30.4	0.040	2	0.08	0.29
Azote	583.7	0.768	28	21.504	77.56
Oxygène	760	0.192	32	6.143	22.15
somme :	760.0	1.000			100

La concentration d'hydrogène est à la limite inférieure d'inflammabilité dans l'air. Il faut diluer le mélange par l'azote.

Exercice du 13-14 novembre 96 :

- a) La masse de la maille m = 4,47.10⁻²² g , b) nombre moyen d'atomes d'oxygène dans la maille élémentaire = 3.96, nombre moyen d'atomes de fer dans la maille élémentaire = 3,69
- Débit d'eau nécessaire: 668,6 kg.h⁻¹
- 6,56 grammes SO₃ pour 100 g H₂SO₄.
- Le nombre de mole de chacun des constituants est défini de la façon suivante :
n_{H₂} = 3.215, n_{CO} = 2.422, n_{N₂} = 0.383, n_{CO₂} = 0.319, n_{CH₄} = 0.064

Composante	% de poids	% de moles	% de volume
H ₂	6.43	50.2	50.2
CO	67.82	37.8	37.8
N ₂	10.71	6	6
CO ₂	14.02	5	5
CH ₄	1.02	1	1
Σ	100	100	100

- N₂O.

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 20 et 21 novembre 1996

C. Friedli

Enoncés

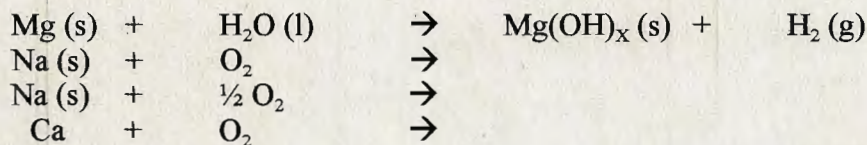
1. Considérons l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium sur une cathode en mercure. On fait passer un courant de 100 kA pendant un temps de 24 h. Calculer:
- a- le nombre de mole de chlore dégagé sur l'anode en titane platiné.
 - b- le nombre de mole de sodium métallique formé à la cathode (mercure).
 - c- une fois que l'amalgame (Hg, Na) est mis en contact avec l'eau, le nombre de mole d'hydrogène dégagé.

Réponse : a : 44.77 kmol de Cl_2 , b : 89,5 kmole de Na, c : 44.77 kmole de H_2 .
1 Faraday : 96'487 C = 96'487 A.s

2. La réaction de décomposition thermique de bichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ conduit à la formation de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , de l'eau et de l'azote.
- a- Ecrire et équilibrer la réaction.
 - b- Calculer la quantité de Cr_2O_3 obtenu par décomposition thermique de 5.04 g de bichromate d'ammonium.
 - c- Quelle est le volume (sous conditions normales) d'azote formé ?

Réponse : b : 3.04 g Cr_2O_3 , c : 0.448 l (litres normaux) d'azote.

3. Ecrire et équilibrer les réactions suivantes.



4. Quand on chauffe le nitrate d'ammonium (solide), celui-ci se décompose en protoxyde d'azote (N_2O , gaz) et en eau sous forme vapeur. Ecrire et équilibrer la réaction.



5. Lequel de ces composés ne conduit pas d'électricité en solution aqueuse.
 CH_3OH , Ba(OH)_2 , SrBr_2 , KOH , $\text{Ca(NO}_3)_2$.

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Corrigé du travail écrit du 28 novembre 1996

C. Friedli

1. ${}^{99}_{43}\text{Te}$ a 43 protons, 56 neutrons et 43 électrons.

Le nombre d'atome ${}^{99}_{43}\text{Te}$ dans 1 g est: $6.02 \cdot 10^{23}/99 = 6.081 \cdot 10^{21}$ atomes.

Ce ci correspond à:

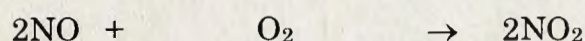
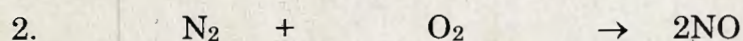
$$2.615 \cdot 10^{23} \text{ protons} \Rightarrow \text{masse: } m_p = 2.635 \cdot 10^{23} \text{ uma} = 0.4376 \text{ g}$$

$$3.405 \cdot 10^{23} \text{ neutrons} \Rightarrow \text{masse: } m_n = 3.435 \cdot 10^{23} \text{ uma} = 0.5704 \text{ g}$$

$$2.615 \cdot 10^{23} \text{ électron} \Rightarrow \text{masse: } m_e = 1.438 \cdot 10^{20} \text{ uma} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{masse totale de} \quad = 1.008 \text{ g.}$$

L'excès de masse transformé en énergie de liaison dans le noyau.



3. La masse de N_2 est : $m_{\text{N}_2} = \rho \cdot V = 1.2506 \cdot 0.36 = 0.4502 \text{ g N}_2$.

La densité est de : $\rho_{\text{N}_2} = m / V = 0.4502 / 0.210 = 2.144 \text{ g/l}$

Le volume occupé par 0.4502 g N_2 aux conditions normales est :

$$n = \frac{m}{(N_2)} = \frac{V}{22.4} \Rightarrow V = \frac{m \cdot 22.4}{(N_2)} = 0.4502 \cdot 22.4 / 28.016 = 0.360 \text{ l}$$

La loi des gaz parfaits : $P_1 \cdot V_1 / T_1 = P_2 \cdot V_2 / T_2$

$$\Rightarrow P_2 = (P_1 \cdot V_1 / T_1) \cdot (T_2 / V_2)$$

$$\Rightarrow P_2 = (1 \cdot 0.360 \cdot 323) / (0.210 \cdot 273) = 2.03 \text{ atm.}$$

4. La masse de Ca contenu dans 3.22 mole:

$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = n_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}}}{(\text{Ca})} \Rightarrow m_{\text{Ca}} = n_{\text{Ca(OH)}_2} \cdot (\text{Ca}) = 3.22 \cdot 40.08 = 129.058 \text{ g.}$$

5. Sr : 2^{ème} colonne $\Rightarrow \text{Sr}^{++}$: il a 36 (e⁻)

Sa structure électronique est: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ c'est le Kr

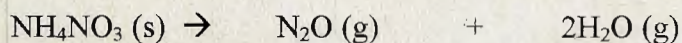
COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 4 et 5 décembre 1996

C. Friedli

Enoncés

1. Calculer l'enthalpie et l'énergie interne standards de la réaction dans laquelle le nitrate d'ammonium se décompose selon la réaction :

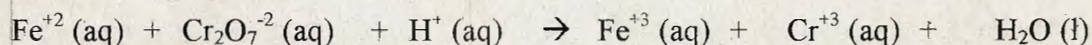


Les enthalpies de formations standards sont données dans le tableau suivant :

	ΔH_f° (kJ/mol)
$\text{NH}_4\text{NO}_3 (\text{s})$	-365.56
$\text{N}_2\text{O} (\text{g})$	+82.06
$\text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-241.82
$\text{H}_2\text{O} (\text{L})$	-285.8

Résultat : $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -36.02 \text{ kJ}$ $\Delta U_{\text{rxn}}^\circ = -43.458 \text{ kJ}$
↳ avec $n=3$

2. Identifier l'oxydant et le réducteur puis équilibrer la réaction :



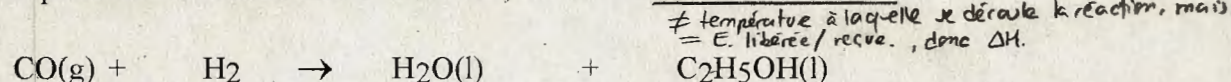
3. Les chaleurs de combustion de quelques substances à 25 °C sont les suivantes (les seuls produits sont CO_2 et H_2O):

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{CO}} = -283,0 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{H}_2} = -285,80 \text{ kJ/mol}$$

$$(\Delta H^\circ_{\text{comb}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -1'366,70 \text{ kJ/mol}$$

A partir de ces chaleurs de combustion, calculer la chaleur de réaction de



Résultat : $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = -342,5 \text{ kJ}$

4. Déterminer l'enthalpie de formation de l'acétylène (C_2H_2) à partir des données suivantes :

	$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ$
$2 \text{C}_2\text{H}_2 (\text{g}) + \underset{\text{H=O}}{5 \text{O}_2 (\text{g})} \rightarrow 4 \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	-2600 kJ
$\underset{\text{H=O}}{\text{C} (\text{s})} + \underset{\text{H=O}}{\text{O}_2 (\text{g})} \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})$	-393 kJ
$2 \underset{\text{H=O}}{\text{H}_2} (\text{g}) + \underset{\text{H=O}}{\text{O}_2 (\text{g})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	-484 kJ
$\text{H}_2\text{O} (\text{liq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	+44 kJ

Comparer ce résultat avec la valeur de l'enthalpie obtenue en utilisant les énergies de liaison.

Résultat : $\Delta H_f^\circ = 228 \text{ kJ/mole}$

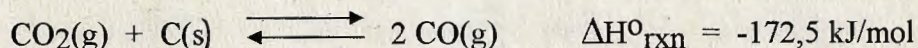
COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 11 et 12 décembre 1996

C. Friedli

Enoncés

1. Soit l'équilibre de Boudouard:



Quelles seront, sur la position de l'équilibre, les effets de perturbation suivantes:

- on augmente la pression
 - on diminue la température
 - on ajoute du CO
 - on ajoute du C(s)
 - à pression et température constante, on diminue le volume.
2. Une des méthodes de préparation du Pb consiste, dans une première étape, à griller le minerai naturel: PbS (appelé galène) à l'air, pour obtenir l'oxyde de Pb: PbO et SO₂. Cette réaction est équilibrée.
- Ecrire l'équation chimique de ce grillage.
 - En utilisant les constantes thermodynamiques ci-dessous déterminer si la réaction est exothermique.
 - La réaction est-elle spontanée à température ambiante ?
 - Quelle est sa constante d'équilibre à la température ordinaire et à 500 °C ?
 - Peut-on estimer le signe de ΔS_{rxn} ?

	ΔH°_f [kJ/mole]	S° [J/mole·K]	ΔG°_f [kJ/mole]
PbO	- 217,30	68,70	-187,90
PbS	- 100,40	91,20	- 98,70
SO ₂	- 296,80	248,10	-300,20
O ₂	0	$0,205 \cdot 10^3$	0

Réponse: b) $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -413,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_{\text{rxn}} = -389,4 \text{ kJ/mol}$;
d) $K_p = 1,96 \cdot 10^{68}$ à 25 °C et $K_p = 5,81 \cdot 10^{23}$ à 500 °C

3. Identifier l'oxydant et le réducteur puis équilibrer la réaction :



4. La production d'acides aminés par biotechnologie pourrait être intéressante pour une production bon marché de nourriture.
Une étape de cette synthèse passerait par la production de glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH(s)}$), le plus simple des acides aminés, à partir de NH_3 , de CH_4 , et d'oxygène.

on demande :

- a) d'écrire et équilibrer la réaction
 b) de calculer ΔS_{rxn}^0 et de donner une interprétation moléculaire de la réponse.
 c) si cette réaction est spontanée à 25°C . Expliquer. *ce sont les conditions standards, et les ΔH , ΔG , ΔS sont évalués à T^0 , i.e. aux conditions à 298° . \Rightarrow il suffit de calculer ΔG .*
 d) de calculer la valeur de K_p à la température du corps (37°C).

	ΔH_f^0 [kJ/mole]	ΔG_f^0 [kJ/mole]	S^0 [J/mole]
NH_3 (g)	-46,11	-16,48	192,34
NH_3 (L)	-80,84	-26,65	110,00
CH_4 (g)	-74,81	-50,75	186,15
H_2O (L)	-285,83	-237,18	69,90
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (s)	-528,10	-368,57	103,51
O_2 (g)	0	0	205,00
H_2O (g)	-241,80	-228,60	189,00

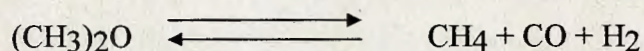
Réponse: b) $\Delta S_{\text{rxn}}^0 = -0,7642 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$; d) $K_{298} = 5,396 \cdot 10^{168}$ et $K_{310} = 4,51 \cdot 10^{160}$

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Enoncés des exercices du 18 et 19 décembre 1996

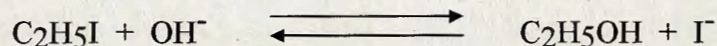
C. Friedli

1. Une méthode pour préparer l'antimoine Sb consiste à chauffer le sulfure d'antimoine (III) dans un courant d'oxygène, pour former l'oxyde correspondant. Celui-ci est ensuite réduit, dans une seconde opération, par de la poudre de charbon avec formation de CO. Décrire ce procédé par ses équations chimiques.
2. La décomposition de l'oxyde de méthyle suit une cinétique d'ordre 1. Initialement, l'oxyde étant seul, $P_0=300$ mm Hg. Pour $t=10$ s, $P=308,1$ mm Hg. Calculer la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction. La réaction a lieu à volume et température constants.
Hypothèse.



Réponse : $k = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $t_{1/2} = 510 \text{ s}$.

3. On étudie la réaction d'hydrolyse du iodure d'éthyle:

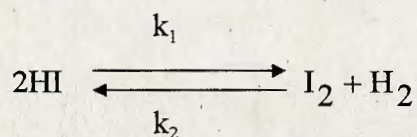


A $t = 0$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{I}] = [\text{OH}^-] = a$, $[\text{I}^-] = 0$ et on note $[\text{I}^-]_t = x$

- a) En supposant que l'ordre partiel de la réaction par rapport à $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ est un, de même que par rapport à OH^- , écrire la relation donnant la vitesse de la réaction; en déduire celle donnant x en fonction de a et de t .
- b) Sachant que l'énergie d'activation de cette réaction est de 89 kJ.mole^{-1} et que la constante de vitesse à 25°C est $k = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$, quelle valeur k prend-elle à 60°C ?

Réponse : b) $k_2 = 6,62 \cdot 10^{-2} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1}$,

4. Soit la réaction



$$\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 12,5 \text{ kJ}$$

$$\text{à } T_1 = 556 \text{ K} \quad k_1 = 3,52 \cdot 10^{-7} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{donc } k_1(T_1))$$

$$\text{à } T_2 = 781 \text{ K} \quad k_1 = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{donc } k_1(T_2))$$

- a) Calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de HI et celle de la réaction inverse

Réponse : $E_{a1} = 187 \text{ kJ}$, $E_{a2} = 175,5 \text{ kJ}$

- b) Exprimer la constante d'équilibre K_c

- d) Calculer le rapport des vitesses de décomposition de HI correspondant aux deux

températures. réponse : $\frac{V_{1,T_2}}{V_{2,T_1}} = 1,12 \cdot 10^5$

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 8 et 9 janvier 1997

C. Friedli

Enoncés

1. Une solution contient 5 g.L^{-1} de carbonate de calcium et sa densité est 1.002. Exprimer sa concentration en :

- a) fraction molaire
- b) molalité
- c) molarité

Réponse : a) $x = 9 \cdot 10^{-4}$, b) $m = 5,005 \cdot 10^{-2} \text{ mole/kg}$, c) $M = 0,04996 \text{ mole/l}$

2. Une solution de glycérine, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, est supposée idéale; sa concentration est de 4 % masse et (sa) densité de 1,099 g/ml.

Calculer:

- a) la tension de vapeur au-dessus de la solution à 35°C , si la tension de vapeur de l'eau pure à cette température est de 42,2 mm Hg
- b) le point de congélation de cette solution
- c) le point d'ébullition de cette solution

$$K_{cr}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

$$K_{éb}(\text{H}_2\text{O}) = 0,51$$

Réponse : a) $P_{\text{solution}} = 41,86 \text{ mm Hg}$, b) $T_f = -0,83^\circ\text{C}$, c) $T_{éb} = 100,23^\circ\text{C}$

3. Quelle est la valeur du pH d'une solution de HCl 10^{-8} M ?

ici la concentration est tellement faible, que la dissociation de H_2O va jouer un rôle

Réponse : pH = 6,96

4. Une solution de 6 ml présente une densité de 1,201 et contient 26% (en masse) de H_2SO_3 . ($K_1 = 0,01$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$)

- a) Calculer la molarité et la normalité de cette solution.
- b) Quelle quantité d'une solution de NaOH 0,1M doit-on ajouter à cette solution pour consommer tout le diacide?
- c) Quel est le pH de la solution initiale diluée 100 fois?

ce peut être que c'est 100 fois moins concentré qu'au début.

Réponse : a) $M = 3,8 \text{ M}$, $N = 7,6 \text{ N}$, b), $V = 456 \text{ ml}$, c) pH = 1,7

5. Soit une solution constituée d'un mélange de 0,2M HNO_2 et de 0,05M H_2SO_4 .

- a) Calculer la concentration de NO_2^- et de SO_4^{2-} dans ce mélange
- b) Calculer le pH de cette solution
- c) Que dire de la contribution de HNO_2 à l'acidité du mélange?

$$pK_{\text{HNO}_2} = 3,35$$

$$pK_{\text{HSO}_4^-} = 1,92$$

Réponse : a) $[\text{NO}_2^-] = 1,54 \cdot 10^{-2}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 8,51 \cdot 10^{-3}$, b) pH = 1,23, pH = 1.22.

Hypothèses qu'on fait souvent :

- néglige la dissociation de l'eau ($p_e = 10^{-14}$) : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$
- néglige la dissociation automatique du réactif. (donné par K_a) : p. ex. pour savoir la q^{te} d'un (produit) à ajouter pour consommer tout le réactif initial.
- si K_a est très ~~grand~~ petit, alors on peut négliger la quantité initiale dissociée.

Cours de Chimie appliquée
CCA

Nom: ... COPPEX
Prénom: ... François
Section: ... Physique

Test du 23.01.97

Remarques préliminaires

- Veuillez écrire lisiblement à la plume ou au stylo, numéroter vos problèmes comme sur la feuille de données et ne pas oublier, en tête de votre travail et sur la feuille des données, de mentionner vos nom, prénom et section.
- Vos copies doivent être rendues avec la donnée, à l'un des assistants présents.

Problème N° 1 (1)

Trouver la valeur du nombre d'Avogadro à l'aide des données suivantes:

- (NaCl) = 58,443 g.mol⁻¹
- masse volumique NaCl solide = 2,165 g.cm⁻³
- distance entre ions Na⁺ et Cl⁻ = 2,814Å

Problème N° 2 (4)

Lorsque 1,5 mole de PCl₅ est placée dans un récipient de 500 mL, chauffé à 250°C, la décomposition PCl₅(g) ⇌ PCl₃(g) + Cl₂(g) se produit et atteint l'équilibre avec K_c = 1,80.

- a) Quelle est la composition du mélange à l'équilibre?
- b) Quel pourcentage de PCl₅ s'est-il décomposé?

Problème N° 3 (2)

A chaud, le cuivre métallique est attaqué par l'acide nitrique avec dégagement de dioxyde d'azote. Ecrire la réaction. Identifier l'oxydant et le réducteur.

Problème N° 4 (2)

Pour la réaction C₂H₅Br(aq) + OH⁻(aq) → C₂H₅OH(aq) + Br⁻(aq), on a mesuré les constantes de vitesse aux températures suivantes:

T [°C]	25	30	35	40	45	50
k [L.mol ⁻¹ .s ⁻¹]	8,8.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	8.5.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻³

Déterminer l'énergie d'activation de cette réaction.

x Problème N° 5 (3)

Le pH d'une solution saturée de carbonate de calcium est de 10,36.

- a) Quelle masse de CaCO₃ peut-on dissoudre dans 500 mL d'eau pure?
- b) Quel est le produit de solubilité du CaCO₃?

K_{HCO₃⁻} = 5,61.10⁻¹¹

Test du 23.01.97

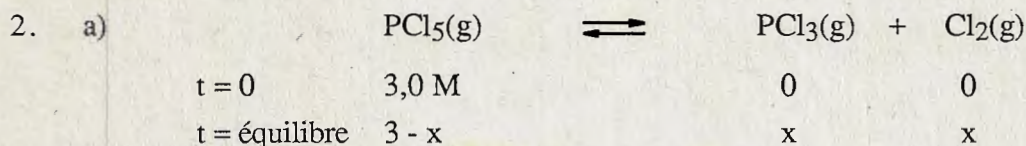
Solutions

1. mole NaCl par cm³ = $\frac{2,165}{58,443} = 3,704 \cdot 10^{-2} \text{ mole.cm}^{-3}$

ions Na⁺ et Cl⁻ par cm³ = $\frac{1}{(2,814 \cdot 10^{-8})^3} = 4,488 \cdot 10^{22} \text{ ions.cm}^{-3}$

ions Na⁺ et Cl⁻ par mole = $\frac{4,488 \cdot 10^{22}}{3,704 \cdot 10^{-2}} = 1,212 \cdot 10^{24} \text{ ions.mol}^{-1}$

Comme NaCl comporte 2 ions: $N_{\text{Avogadro}} = \frac{1,212 \cdot 10^{24}}{2} = 6,058 \cdot 10^{23}$



$$K_c = \frac{x^2}{3-x} = 1,80$$

$$x^2 + 1,8x - 5,4 = 0$$

$$\rightarrow x = 1,59$$

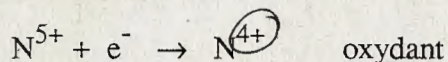
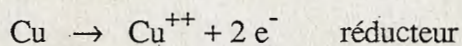
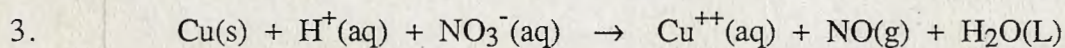
solution négative: pas de sens physique

Composition du mélange: [Cl₂] = 1,59 M

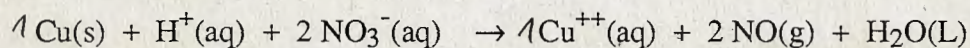
[PCl₃] = 1,59 M

[PCl₅] = 3 - 1,59 = 1,41 M

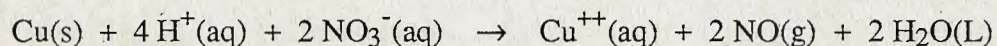
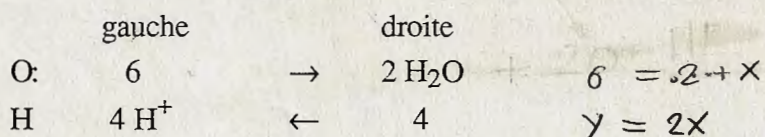
b) % PCl₅ décomposé = $\frac{1,59 \cdot 100}{3} = 53\%$



ppcm : 2



Bilan de masse:



Contrôle des charges: $4(+) + 2(-) = 2(+)$

4. Arrhénius en ln: $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R \cdot T}$

Tableau:

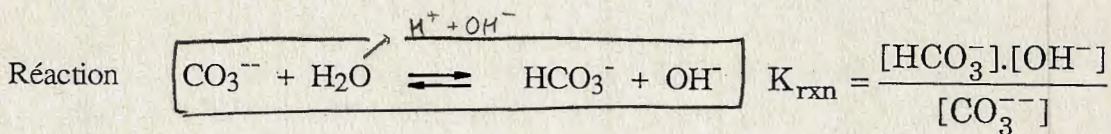
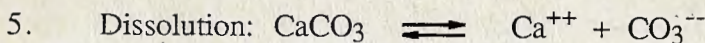
T [°C]	25	30	35	40	45	50
$\frac{1}{T}$ [K ⁻¹]	$3,35 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$
ln k	-9,34	-8,74	-8,18	-7,60	-7,07	-6,57

On obtient la droite, soit par graphique, soit par calcul:

$$\ln k = 27,02 - 1,085 \cdot 10^4 \cdot \frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad \frac{E_a}{R} = 1,085 \cdot 10^4$$

Avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$E_a = 90,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



a) $[\text{OH}^-] = 10^{-14 + \text{pH}} = 10^{-3,64} = 2,29 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$p_e = [\text{mO}] \cdot k = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \Rightarrow \frac{p_e}{[\text{H}^+] [\text{OH}^-]} = 1$$

$$K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,61 \cdot 10^{-11} \xrightarrow{\text{à l'équilibre}} \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}] \cdot p_e}{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{p_e}{K_{\text{rxn}}}$$

$$K_{\text{rxn}} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{p_e}{K_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-14}}{5,61 \cdot 10^{-11}} = 1,78 \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

$$k_{\text{HCO}_3^-} = \frac{p_e}{K_{\text{rxn}}} \Rightarrow K_{\text{rxn}} = \frac{p_e}{k_{\text{HCO}_3^-}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] \rightarrow K_{\text{rxn}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{--}]} \rightarrow [\text{CO}_3^{--}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_{\text{rxn}}} \quad (2)$$

$$[\text{CO}_3^{--}] = 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ M} = \frac{2,94 \cdot 10^{-4} \text{ mole}}{1000 \text{ mL}}, \text{ donc on a } \frac{1}{2} \cdot 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ mole dans } 500 \text{ mL, et:}$$

$$m = \frac{2,94 \cdot 10^{-4} \cdot 100,09 \cdot 500}{1000} = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ g CaCO}_3 \text{ dans } 500 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow x = 1,47 \cdot 10^{-2} \text{ g.}$$

b) $L = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = [\text{CO}_3^{--}]^2 = 8,64 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Enoncés des exercices du 15 et 16 janvier 1997

C. Friedli

- ✖ 1. Le produit de solubilité de l'hydroxyde de cuivre, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, à 25°C est $2,2 \cdot 10^{-20}$.
- Quelle est la concentration des ions Cu^{++} dans une solution saturée d'hydroxyde de cuivre?
 - Calculez la masse de ce composé que l'on peut dissoudre dans 200mL d'eau pure.
 - A ces 200mL de solution, on ajoute 50mL d'hydroxyde de sodium 0,01M. Quelle est alors la concentration des ions Cu^{++} ? NaOH
- Réponse:** a) $1,8 \cdot 10^{-7}$ M, b) $3,5 \cdot 10^{-6}$ g, c) $5,5 \cdot 10^{-5}$ M

2. Une pile est constituée de deux compartiments dont l'un contient une solution dont l'activité est 2M en KCl, un précipité de AgCl et un fil d'argent. L'autre est une électrode à hydrogène à la pression $\text{H}_2 = 1$ atm et le pH 2.

- Quelle est la tension aux bornes de la pile ?
- Quelle est la polarité de chacune des électrodes ?
- Quelle serait leur fonction si chacune des électrodes était reliée aux bornes d'une résistance électrique ? ∇ ici on a une pile galvanique (\neq hydrolyse) \Rightarrow le contraire

$$L_{\text{AgCl}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \qquad \pi_{\text{O Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$$

- Réponse:** a) 0,335 V, b) H^+ / H_2 : -, $\text{Ag}^+ / \text{AgCl}$: +, c) H^+ / H_2 : anode, $\text{Ag}^+ / \text{AgCl}$: cathode.

3. A 25°C , une pile est constituée d'une électrode au calomel plongeant dans une solution de CuSO_4 dont l'activité est 0,05M et d'un fil de cuivre plongeant dans cette même solution.

- Quelles sont les polarités des deux électrodes?
- Quelle est la tension, E, aux bornes de cette pile si elle ne débite pas de courant?
- Si la pile débite, dans quel sens les ions Cu^{++} se dirigent-ils?
- Pour quelle activité des ions Cu^{++} , la tension est-elle nulle?

$$\pi_{\text{calomel}} = +0,242 \text{ V} \qquad \pi_{\text{O Cu}^{++}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$$

- Réponse:** a) calomel: -, $\text{Cu}^{++} / \text{Cu}$: +, b) 0,057 V, c) $\text{Cu}^{++} + \text{Z e}^- \rightarrow \text{Cu}$, d) $6 \cdot 10^{-4}$ M $6,45 \cdot 10^{-9}$

4. On brûle 254 mg d'une substance organique pure, solide, dont on sait qu'elle ne contient que du Carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène. Par analyse des gaz de combustion, on obtient 322,4 mg de CO_2 et 87,9 mg de H_2O . Des essais préliminaires ont montré que cette molécule, soluble dans l'eau, produit une solution acide qui ne réagit pas avec le Brome.

Quelle est la formule possible de cette substance ?

Réponse : $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

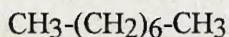
Exercices du 29 et 30 janvier 1997

C. Friedli

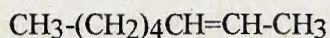
Enoncés

1. Imaginer un test facile qui permet de distinguer les 2 substances pures suivantes:

n-octane



2-octène



2. Un mélange racémique contient:

a- une quantité égale des isomères cis et trans.

b- une chaîne droite et ramifiée.

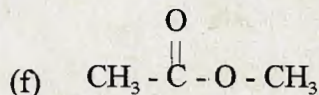
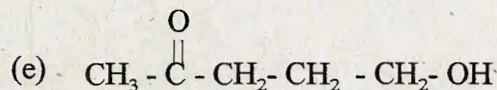
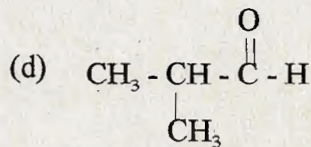
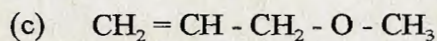
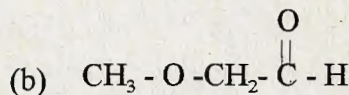
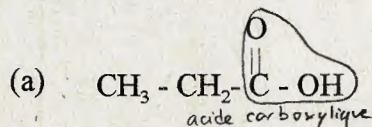
c- un catalyseur qui augmente la vitesse de réaction

d- une quantité égale de l'amine primaire et secondaire

e- une quantité égale des deux énantiomères.

Parmi les réponses proposées, choisir la ou les bonnes réponses.

3. Soient les molécules suivantes:



Grouper les isomères.

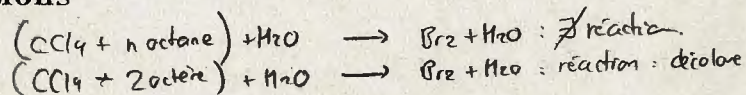
4. La formule brute de l'hexane est C_6H_{14} . Dessiner tous les isomères de cet hydrocarbure. Donner un nom à chacun d'eux.

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 29 et 30 janvier 1997

C. Friedli

Solutions



1. Dissoudre quelques gouttes dans CCl_4 (par exemple) et ajouter une solution diluée de Br_2 (dans CCl_4). Le 2-octène décoloré immédiatement le Br_2 , alors que le n-octane ne réagit pas.

2. La solution e est la seule réponse juste

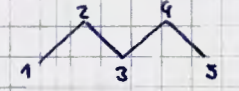

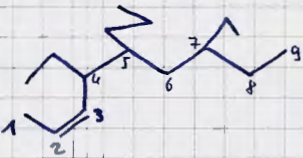
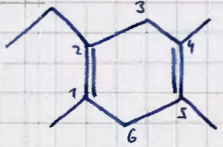
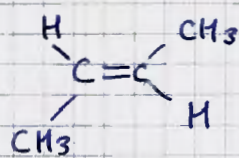

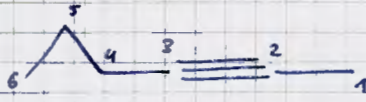
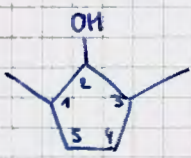
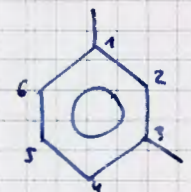
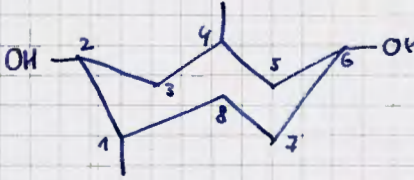
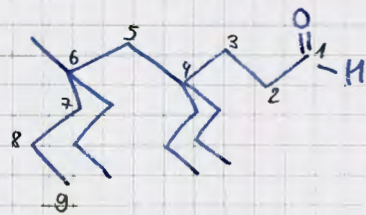
3. (a) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
(b) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
(c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
(d) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
(e) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
(f) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

Les molécules (a), (b) et (f) sont des isomères ; de même les molécules (c) et (d).

4.

- (a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ n-hexane
- (b) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ 2-méthylpentane (isohexane)
- (c) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ 3-méthylpentane
- (d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,2-diméthylebutane
- (e) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,3-diméthylebutane

Nomenclature en chimie organique

1.  i) n- ii) -ane iii) n-pentane
2.  ii) -ène iii) heptène v) heptadiène-1,5
3.  ii) -ène iii) nonène v) nonène-2
vi) 2x éthyl, 1x n-propyl
4,7-diéthyl-5-n-propyl-nonène-2
4.  ii) -ène iii) hexène iv) cyclohexène
v) cyclohexadiène-1,4
vi) 3x méthyl, 1x éthyl
1,4,5-triméthyl-2-éthyl-cyclohexadiène-1,4
5.  =  ii) -ène iii) butène
vi) butène-2 viii) butène-2-trans
6.  : les triples liaisons sont toujours en ligne droite.
ii) -yne iii) hexyne v) hexyne-2
7.  ii) -ane iii) pentane iv) cyclopentane
vi) 1,3-diméthyle-cyclopentane
vii) grp.fct: alcool
1,3-diméthyle-cyclopentanol-2
8.  ix) benzène vi) 1,3-diméthyl-benzène
9.  ii) -ane iii) octane iv) cyclooctane
vi) 1,4-diméthyle-cyclooctane
vii) 1,4-diméthyle-cyclooctanediol-2,6
10.  ii) -ane iii) nonane
vi) 3x n-propyle, 1x méthyle
6-méthyle-4,4,6-tri-n-propyle-nonane
vii) aldéhyde
6-méthyle-4,4,6-tri-n-propyle-nonanal-déhyde-1

COURS DE CHIMIE APPLIQUEE

Exercices du 5 & 6 février 1997

C. Friedli

Enoncés

1. L'ascension de mercure dans un capillaire de 0,6 mm de diamètre est de - 2,425 cm (la tension superficielle empêche le mercure de pénétrer dans le tube).

Calculer l'accélération de la pesanteur sur la Lune, sachant que l'ascension du mercure dans le même capillaire est de - 14,7 cm sur notre satellite.

Réponse: $161,83 \text{ cm.s}^{-2} = 1,612189 \frac{m}{s^2}$ (avec la meilleure formule)

2. On donne la valeur des travaux de cohésion, w_c , et d'adhésion, w_a , suivants

	<small>valeur la cohésion du m³ liquide</small> $w_c \text{ [g.s}^{-2}\text{]}$	<small>valeur l'adhésion entre 2 liquides</small> $w_{a,\text{liquide-eau}} \text{ [g.s}^{-2}\text{]}$
octane	44	44
octanol	55	92
eau	145,5	---

- a) Calculer les tensions interfaciales entre l'eau et les 2 liquides organiques
b) Comment expliquez-vous la grande différence entre les 2 valeurs des travaux d'adhésion?

Réponse: a) $\tau_{\text{octane-eau}} = 50,75 \text{ g.s}^{-2}$, $\tau_{\text{octanol-eau}} = 8,25 \text{ g.s}^{-2}$

3. $5 \cdot 10^{-7} \text{ g}$ d'une substance inconnue insoluble est étendue sur 500 cm^2 d'eau et forme un film monomoléculaire. La tension superficielle de cette préparation, mesurée à 25°C , s'abaisse alors de $0,40 \text{ g.s}^{-2}$ par rapport à l'eau pure. En supposant que le film soit du type gazeux, calculer la masse moléculaire de ce composé.

Réponse: $M = 61,9 \text{ g.mole}^{-1}$

4. A 200°C , l'adsorption d'hydrogène sur un catalyseur de nickel correspond à un isotherme de Langmuir. Les résultats suivants sont obtenus:

P [mm Hg]	0,1	0,5	1	2
V_{H_2} [mL]	0,80	1,12	1,24	1,35

Quelle est la surface de ce catalyseur si l'on suppose que chaque molécule d'hydrogène occupe une aire de 10^{-15} cm^2 ?

Réponse: $S = 3,76 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$