

EXAMEN FINAL

Durée : 2 heures (Documents non autorisés, le barème est approximatif, la calculatrice est autorisée)

Partie I : Solubilité (4 points)

Déterminer la solubilité du sulfure de bismuth Bi_2S_3 :

- dans l'eau,
- dans une solution aqueuse 10^{-2} mole/l de nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$,
- dans une solution aqueuse 10^{-2} mole/l de sulfure de sodium Na_2S
- Quelle conclusion peut-on en tirer ?

On donne $K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 10^{-70}$ dans l'eau à 20°C .

Partie II : Oxydo-réduction (7 points)

1°) On réalise la pile P_1 :

Pt/H_2 (1 atm), H^+ (1 mol/L) // Pb^{2+} (10^{-3} mol/L) /Pb

La valeur de cette force électromotrice de cette pile est de -0.22 V.

- a) Ecrire la réaction associée à la pile. Cette réaction est-elle spontanée ou pas ?
- b) Le pont salin est une solution saturée de KNO_3 . Quel est son rôle ?
- c) Calculer le potentiel normal E° du couple Pb^{2+}/Pb

Donnée : $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

2°) On réalise la pile P_2 en associant les deux couples ox/red suivants :

Co^{2+}/Co à gauche et Pb^{2+}/Pb à droite. On donne: $E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28\text{V}$.

- a) Donner l'écriture schématique de la pile P_2 et écrire l'équation de la réaction associée à cette pile.
- b) Faire un schéma de la pile P_2 en précisant la polarité réelle des électrodes, les sens de déplacement des électrons et du courant dans le circuit extérieur.
- c) La concentration initiale de Pb^{2+} est $C_1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et celle de Co^{2+} est C_2 . Calculer C_2 si la f.é.m est égale à $E = 0,141 \text{ V}$.
- d) Calculer K (298 K), constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile. Conclusion.
- e) Déterminer les concentrations de Pb^{2+} et Co^{2+} lorsque la pile cesse de débiter un courant.

Partie III : Cinétique

A) Exercice 3(7 points) :

On dissout 5.6 g d'un composé (A) dans un litre d'eau en présence d'un catalyseur. Il apparaît un composé (B) selon la réaction :



L'expérience est faite à 27 °C et à 37 °C. Les concentrations de B exprimées en mol/l sont données en fonction du temps, exprimé en secondes, dans le tableau suivant :

temps (s)	0	60	600	1200	1800	2400	3600
T = 27 °C [B]=(mol/l)	?	$0.34 \cdot 10^{-2}$	$2.93 \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-2}$	$6.46 \cdot 10^{-2}$	$7.50 \cdot 10^{-2}$	$8.75 \cdot 10^{-2}$
T = 37 °C [B]=(mol/l)	?	$0.66 \cdot 10^{-2}$	$5.00 \cdot 10^{-2}$	$7.50 \cdot 10^{-2}$	$8.75 \cdot 10^{-2}$	$9.37 \cdot 10^{-2}$	$9.84 \cdot 10^{-2}$

On donne $M(A) = 56 \text{ g/mole}$; $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

- 1°) Quelle est la concentration initiale du produit (A) en mol/l ?
- 2°) Quel est l'ordre de réaction ? Justifiez votre résultat.
- 3°) Quelle est la valeur de la constante de vitesse de la réaction à 27°C et à 37 °C ? Précisez son unité.
- 4°) Quel est le temps de demi-réaction à 27 °C ?
- 5°) Retrouver l'expression qui permet de déterminer l'énergie d'activation E_A . Quelle est cette valeur ?
- 6°) Quelle sera la valeur de la constante de réaction à 17°C ?
- 7°) Quel sera le temps de demi-réaction (en secondes) à 17 °C ?

B) Exercice 4(2 points)

L'énergie d'activation d'une réaction biologique catalysée par une enzyme est 9,5 kcal./mol.

Par quel facteur la vitesse de cette réaction enzymatique sera-t-elle multipliée quand on a une fièvre de 40° C, en supposant la température normale du corps égale à 37° C ($R = 2 \text{ Cal.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).