

CAHIER 4

Thermochimie, cinétique et électrochimie

Énergie, vitesse, oxydoréduction et conversion électrochimique

Cahiers de vacances — passage en L1

Niveau très exigeant — esprit prépa et ancienne série C

Version d'entraînement — sans corrigés

Objectif : rigueur, culture chimique, autonomie et préparation aux études scientifiques.



Image decorative en lien avec le theme general du cahier (mathematiques, etude), sans rapport avec un exercice precis

Présentation du cahier

Cette collection reprend les notions de chimie du cycle terminal et les prolonge vers la L1 et les classes préparatoires. Elle privilégie les bilans de matière complets, la justification des modèles, le calcul sans raccourci et la rédaction scientifique, dans l'esprit exigeant de l'ancienne série C.

Objectifs

- Calculer enthalpie, entropie et énergie libre.
- Établir et exploiter des lois de vitesse.
- Équilibrer des réactions d'oxydoréduction.
- Analyser piles, équation de Nernst et électrolyses.

Organisation

Partie	Contenu
1	Thermochimie et spontanéité
2	Cinétique chimique
3	Oxydoréduction
4	Piles et électrolyses

Méthode de travail

1. Écrire les équations chimiques équilibrées avant tout calcul.
2. Préciser les hypothèses, les unités et le nombre de chiffres significatifs.
3. Contrôler systématiquement conservation de la matière, des éléments et de la charge.
4. Chercher au moins vingt minutes avant de lire une piste.
5. Conserver une copie complète de tous les calculs et raisonnements.

Exercice 1. Loi de Hess [Consolidation]

Calculer $\Delta_r H^\circ$ de $\text{CO(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$ à partir des enthalpies standard de formation.

Données : $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = 0$.

Piste : Produits moins réactifs.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 2. Enthalpies de liaison [Approfondissement]

Estimer ΔH pour $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O(g)}$ à partir des enthalpies moyennes de liaison.

Données : $D(\text{C-H}) = 413$; $D(\text{O=O}) = 498$; $D(\text{C=O dans CO}_2) = 799$; $D(\text{O-H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Piste : Énergie des liaisons rompues moins énergie des liaisons formées.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 3. Entropie et température d'inversion [Prépa]

Une réaction a $\Delta H^\circ = +45,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta S^\circ = +120 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

1) À quelles températures est-elle spontanée à l'état standard ?

2) Calculer ΔG° à 298 K et 500 K.

Piste : $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, avec des unités cohérentes.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

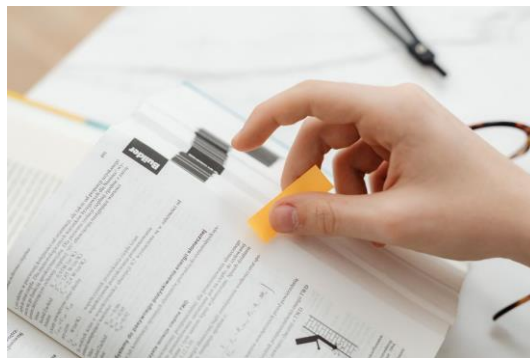
.....

.....

.....

.....

.....



Exercice 4. Énergie libre et constante d'équilibre [Prépa]

Pour une réaction à 298 K, $\Delta G^\circ = -12,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer K.

Interpréter la valeur obtenue.

Données : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Piste : $\Delta G^\circ = -RT \ln K$.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 5. Calorimétrie [Consolidation]

On brûle 0,500 g d'éthanol dans un calorimètre contenant 500 g d'eau. La température augmente de 8,20 °C. On néglige la capacité thermique du calorimètre.

Estimer l'enthalpie molaire de combustion.

Données : $c(\text{eau}) = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Piste : La chaleur gagnée par l'eau est l'opposé de celle libérée par la réaction.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 6. Détermination d'une loi de vitesse [Approfondissement]

Pour $A + B \rightarrow \text{produits}$, on mesure :

Exp. 1 : $[A] = 0,10$, $[B] = 0,10$, $v = 2,0 \times 10^{-3}$; Exp. 2 : $[A] = 0,20$, $[B] = 0,10$, $v = 8,0 \times 10^{-3}$; Exp. 3 : $[A] = 0,20$, $[B] = 0,30$, $v = 2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Déterminer les ordres partiels et k.

Piste : Comparer deux expériences ne différant que par une concentration.

Espace de travail :

.....

.....

.....



.....

.....

.....

Exercice 7. Cinétique du premier ordre [Consolidation]

La décomposition d'un composé suit une cinétique du premier ordre avec $k=3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Calculer la demi-vie et la fraction restante après 10 min.

Piste : $[A]=[A]_0 e^{-kt}$; $t_{1/2}=\ln 2/k$.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 8. Loi d'Arrhenius [Prépa]

Une constante de vitesse vaut $1,20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 300 K et $8,50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 330 K.

Calculer l'énergie d'activation.

Piste : $\ln(k_2/k_1)=-E_a/R(1/T_2-1/T_1)$.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 9. Mécanisme et approximation d'état quasi stationnaire [Défi]

On propose $A \rightleftharpoons I$ rapide, puis $I+B \rightarrow P$ lent.

- 1) Établir la loi de vitesse si le premier équilibre est caractérisé par $K=[I]/[A]$.
- 2) Discuter le rôle de l'intermédiaire I.
- 3) Expliquer pourquoi un mécanisme ne se déduit pas de la seule équation-bilan.

Piste : La vitesse de formation de P vaut $k_2[I][B]$.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Exercice 10. Équilibrage redox en milieu acide [Approfondissement]

Équilibrer $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ en milieu acide.

Identifier oxydant, réducteur et nombre d'électrons échangés.

Piste : Écrire les deux demi-équations.

Espace de travail :

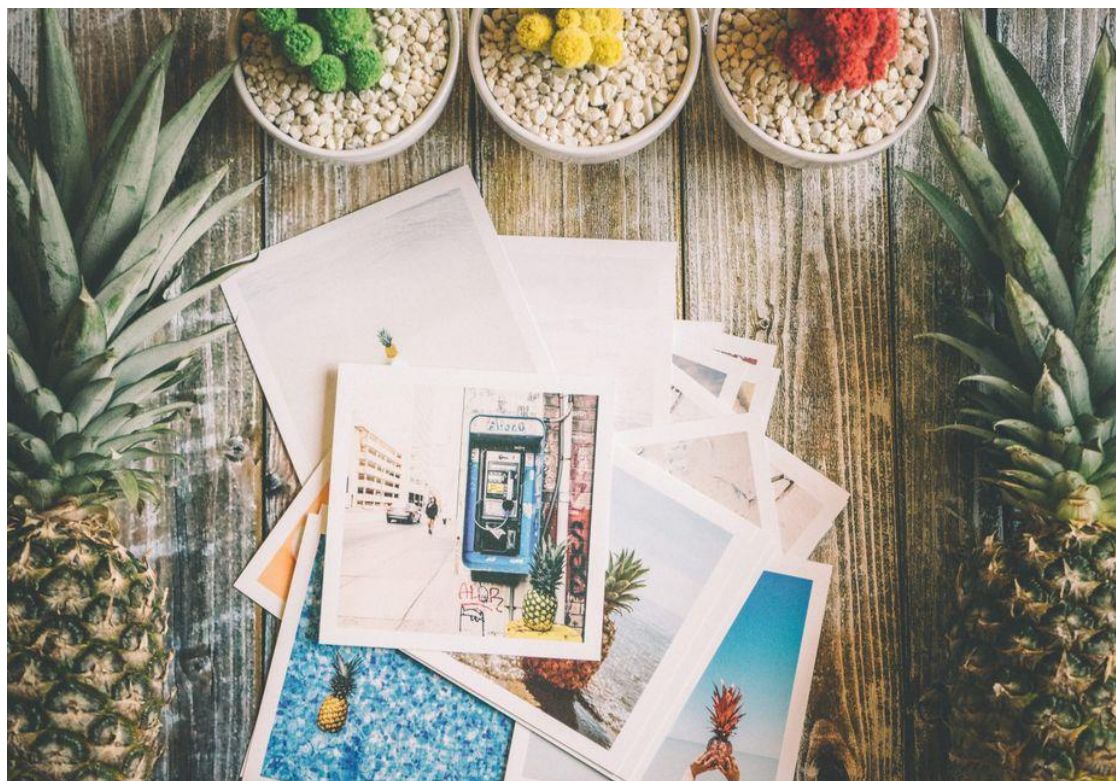


Image decorative en lien avec le theme general du cahier (mathematiques, etude), sans rapport avec un exercice precis

Exercice 11. Pile Daniell et équation de Nernst [Prépa]

On considère $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(0,010\text{ M})||\text{Cu}^{2+}(1,00\text{ M})|\text{Cu(s)}$ à 25 °C.

- 1) Écrire les demi-réactions et la réaction globale.
- 2) Calculer E de la pile.

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34\text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76\text{ V}$; $E = E^\circ - (0,0592/n)\log Q$.

Piste : $Q = [\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]$.

Espace de travail :

Exercice 12. Électrolyse du cuivre [Défi]

On électrolyse CuSO_4 avec des électrodes inertes sous $I = 2,50\text{ A}$ pendant 45,0 min.

- 1) Calculer la masse de cuivre déposée.
- 2) Calculer le volume de O_2 produit à l'anode à 25 °C et 1,00 bar.
- 3) Déterminer l'énergie électrique consommée si $U = 3,20\text{ V}$.

Données : $F=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu})=63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $R=0,08314 \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Piste : $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Cu}$ et $2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{O}_2+4\text{H}^{+}+4\text{e}^{-}$.

Espace de travail :

.....

.....

.....

.....

.....

Bilan personnel

Compétence	Maîtrisée	À retravailler
Équations et bilans de matière	☐	☐
Calculs et unités	☐	☐
Modèles et hypothèses	☐	☐
Rédaction scientifique	☐	☐
Autonomie	☐	☐

Conseil final : refaire les exercices marqués « Prépa » et « Défi » une semaine plus tard, sans consulter la solution.