

**Contrôle continu**  
**DS2**  
**(durée 1h30)**

**Exercice 1 ( /10 )**

Les anions peroxydisulfate  $S_2O_8^{2-}$  sont instables en solution aqueuse car ils oxydent lentement l'eau en dioxygène.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction traduisant cette instabilité sachant que des ions sulfate sont formés; on donne les potentiels standard des couples suivants :  
 $E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 1,96V$  et  $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$ .
- 2) Calculer la valeur de la constante de réaction  $K^\circ(298K)$ ; on rappelle que  $\Delta_rG^\circ = -nFE^\circ$  si la demi-équation redox est écrite dans le sens ox + ne<sup>-</sup> = red. Conclure.  
Données : F constante de Faraday = 96 500 C  
R constante des gaz parfaits = 8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>
- 3) Pour étudier la cinétique de la réaction de décomposition des ions peroxydisulfate, on suit l'évolution d'une solution de peroxydisulfate de sodium  $Na_2S_2O_8$  de concentration initiale  $C_0 = 10,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  soit 10,0 mmol / L. Le tableau ci-dessous donne la concentration C en ions  $S_2O_8^{2-}$  en fonction du temps à 80°C :

t(min)	0	50	100	150	200	250
C(t) mmol / L	10,0	7,80	6,05	4,72	3,68	2,86

  - a. Donner l'expression de la vitesse en fonction de chaque réactif et de chaque produit.
  - b. Donner la relation entre la vitesse, la constante de vitesse et la concentration en ions peroxydisulfate sachant que la concentration de l'eau n'intervient pas dans cette relation.
  - c. Montrer que ces résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif  $S_2O_8^{2-}$ . Que faut-il alors tracer ? On pourra faire seulement une régression linéaire.
  - d. Déterminer la valeur de la constante de vitesse à cette température.
  - e. D'après l'équation-bilan de la réaction du 1), quel autre composé aurait permis en suivant sa variation d'accéder à la cinétique de la réaction ?
- 4) L'énergie d'activation de cette réaction est  $E_a = 140 \text{ kJ/mol}$ .
  - a) Calculer la constante de vitesse à 25°C.
  - b) Pendant quelle durée peut-on conserver à 25°C la solution titrée de concentration  $C_0 = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$  dont la concentration doit être connue à 1% près ?

### Exercice 2 ( / 5 )

1) Les numéros atomiques des éléments calcium et fluor sont respectivement 20 et 9.

- Déterminer leur structure électronique dans l'état fondamental.
- En déduire la nature des ions que forment ces deux éléments. Justifier.
- En déduire la formule du cristal ionique du fluorure de calcium ?

On rappelle que le fluor est un halogène (17ème colonne de la classification périodique) et le calcium un alcalino-terreux (2ème colonne de la classification périodique).

2) Déterminer l'énergie réticulaire du cristal de fluorure de calcium grâce aux données fournies :

Données: à 298K:

Enthalpie de sublimation du sodium :  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Ca}) = 177,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie de liaison de  $F_2$ :  $D_{F-F} = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie de formation du fluorure de calcium :  $\Delta_fH^\circ(\text{fluorure de calcium solide}) = -1\ 214,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie de première ionisation du calcium :  $E_{i1}(\text{Ca}) = 589,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Energie de deuxième ionisation du calcium :  $E_{i2}(\text{Ca}) = 1\ 145 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Affinité électronique du fluor Ae (F) =  $329 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

$F_2$  est un gaz à  $25^\circ\text{C}$ .

### Exercice 3 ( / 5 )

Pour la réaction en phase gazeuse :  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ , on a déterminé les constantes d'équilibre  $K^\circ(T)$  à deux températures T :

T(K)	300	373
$K^\circ(T)$	0,168	6,64

- Déterminer la valeur de la variation d'enthalpie standard de la réaction  $\Delta_rH^\circ$ . On fera l'approximation que cette grandeur est indépendante de la température. Commenter cette valeur.
- Déterminer la valeur de la variation d'entropie standard de la réaction  $\Delta_rS^\circ$ . On fera l'approximation que cette grandeur est indépendante de la température. Le signe de  $\Delta_rS^\circ$  était-il prévisible ?
- Sachant que  $\Delta_fG^\circ(\text{NO}_2 \text{ g à } 300\text{K}) = 51,3 \text{ kJ/mol}$ , en déduire  $\Delta_fG^\circ(\text{N}_2\text{O}_4 \text{ g à } 300\text{K})$ .