

TEST FACULTATIF E

9 NOVEMBRE 2007

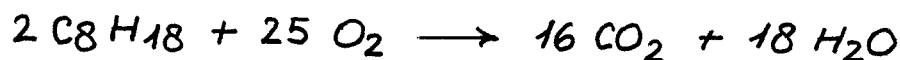
CORRIGÉ

- Les réponses seront inscrites dans les **cadres** prévus à cet effet (poursuivre au verso de la feuille si nécessaire). Elles devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les **résultats numériques** devront être donnés avec leurs **unités de mesure**.
- La durée globale de l'épreuve est de **45 minutes**.
- En dehors du matériel d'écriture et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de pages A4** au maximum et d'une **calculatrice scientifique** est autorisé.

Problème 1

On admet par simplification qu'un carburant pour automobile est de l'octane pur C_8H_{18} .

- a) Ecrire l'équation de la réaction de combustion du carburant dans l'air.



- b) Un véhicule consomme 8,5 litres de ce carburant pour parcourir 100 km. Sachant que la masse volumique de l'hydrocarbure est de $800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, quelle masse de gaz carbonique est produite par kilomètre parcouru ?

Masse d'octane consommée par km parcouru :

$$m(\text{octane}) = 8,5 \text{ L} \cdot 10^{-2} \cdot 0,800 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} = 0,068 \text{ kg} = 68 \text{ g}$$

$$M(\text{octane}) = 114,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n(\text{octane}) = m/M = 68/114,26 = 0,595 \text{ mol}$$

$$n(CO_2) = n(\text{octane}) \cdot 16/2 = 0,595 \cdot 8 = 4,76 \text{ mol}$$

$$M(CO_2) = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow m(CO_2) = n(CO_2) \cdot M(CO_2)$$

$$m(CO_2) = 4,76 \cdot 44,01 = \underline{\underline{209,49 \text{ g}}}$$

- c) L'air sec contient typiquement 20,95 % en volume d'oxygène O_2 . A une température de 25 °C et sous une pression de 0.980 atm, quel volume d'air (considéré comme un gaz parfait) est consommé pour ce même parcours ?

Nombre de mol de O_2 consommé par km parcouru :

$$n(O_2) = n(\text{octane}) \cdot 25/2 = 0,595 \cdot 12,5 = 7,44 \text{ mol.}$$

O_2 représente 20,95% du volume d'air, donc 20,95% de ses molécules $\Rightarrow n(\text{air}) = n(O_2) / 0,2095$

$$n(\text{air}) = 7,44 / 0,2095 = 35,5 \text{ mol}$$

Loi des gaz parfaits : $PV = n \cdot RT \Rightarrow V = \frac{n \cdot RT}{P}$

$$V(\text{air}) = \frac{35,5 \cdot 0,082 \cdot 298,15}{0,980} = \underline{\underline{885,6 \text{ L} \approx 0,9 \text{ m}^3}}$$

Problème 2

L'hydrogène gazeux H_2 peut être préparé à partir de méthane CH_4 , composé majoritaire du gaz naturel, par deux réactions successives de réformage par la vapeur :



On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$T = 298 \text{ K}$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$CH_4(g)$	$H_2O(g)$
$\Delta H_f^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$		- 110,6	- 74,9	- 241,9
$S^\circ [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	130,6	197,6	186,2	188,8

- a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction (1) à $T = 298 \text{ K}$. Le processus est-il endothermique ou exothermique ?

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum_j n_j \Delta H_f^\circ(\text{réactifs}) \quad (\text{Hess})$$

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CO) + 3 \Delta H_f^\circ(H_2) - \Delta H_f^\circ(CH_4) - \Delta H_f^\circ(H_2O)$$

$$\Delta H_r^\circ = -110,6 + 3 \cdot 0 - (-74,9) - (-241,9) = \underline{\underline{+206,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$\Delta H_r^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction est endothermique

b) Calculer l'entropie standard de la réaction (1) à $T = 298 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} \text{Loi de Hess : } S_r^\circ &= S^\circ(\text{CO}) + 3 \cdot S^\circ(\text{H}_2) - S^\circ(\text{CH}_4) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) \\ S_r^\circ &= 197,6 + 3 \cdot 130,6 - 186,2 - 188,8 \\ S_r^\circ &= \underline{\underline{+214,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

c) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction (1) à $T = 298 \text{ K}$.

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \\ \Delta G_r^\circ &= 206,2 - 298,15 \cdot 214,4 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{+142,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

d) Exprimer littéralement la constante d'équilibre K de la réaction (1) et calculer sa valeur numérique.

$$K = \frac{a(\text{CO}) \cdot a(\text{H}_2)^3}{a(\text{CH}_4) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2)^3}{P(\text{CH}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O}) \cdot P_0^2}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT)$$

$$K = \exp(-1,423 \cdot 10^5 / 8,32 \cdot 298)$$

$$K = \exp(-57,4) = \underline{\underline{1,2 \cdot 10^{-25}}}$$

e) Dans quel sens la réaction (1) se déroule-t-elle spontanément.

$\Delta G_r^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction de gauche à droite (formation de H_2 et CO) n'est pas spontanée. Elle est donc spontanée dans l'autre sens (formation de CH_4 et H_2O).

- f) Quelle est l'influence de la température et celle de la pression sur l'équilibre ?

Effet de T

La réaction est endothermique ($\Delta H_r^\circ > 0$), avec $\Delta S_r^\circ > 0$. L'équilibre est donc déplacé vers la droite (en faveur de CO et H₂ lorsque la température est élevée).

Effet de P

On passe de 2 mol de gaz dans les réactifs à 4 mol de gaz dans les produits. L'augmentation de la pression favorise donc le retour aux réactifs et déplace l'équilibre vers la gauche.

- f) Si on admet que l'enthalpie et l'entropie de la réaction ne dépendent pas de la température, à quelle valeur T_i de celle-ci l'équilibre de la réaction (1) est-il inversé sous une pression $P = 1,0 \text{ atm}$ (sens spontané opposé à celui observé à $T = 298 \text{ K}$) ?

A 298 K

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ > 0$$

$$\Rightarrow T \cdot \Delta S_r^\circ < \Delta H_r^\circ \Rightarrow T < \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ}$$

conditions spontanées

$$\Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = T_i$$

$$T_i = \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} = \frac{206,2 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{214,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = \underline{\underline{961,8 \text{ K}}}$$

La réaction (1) qui n'est pas spontanée dans le sens gauche \rightarrow droite à 298 K devient spontanée pour des températures $T > T_i$, soit au-dessus de $961,8 - 273,2 = \underline{\underline{688,6 \text{ }^\circ\text{C}}}$

Problème 3

On prépare une solution de chlorate de sodium NaClO_3 en dissolvant 0.100 mol de ce composé dans un litre d'eau pure. On mesure un point de congélation pour cette solution de $T_f = -0,3433 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données : $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0,513 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T_f(\text{H}_2\text{O pure}) = 0,0000 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_b(\text{H}_2\text{O pure}) = 100,000 \text{ }^\circ\text{C}$

a) Quelle est la température d'ébullition T_b de cette solution aqueuse ?

Molalité analytique de la solution :

$$m = [n(\text{Na}^+) + n(\text{ClO}_3^-)] / m(\text{H}_2\text{O}) = (0,1 + 0,1) / 1$$
$$m = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Molalité apparente de la solution :

$$m_{\text{app.}} = \frac{-\Delta T_f}{K_f} = \frac{-(-0,3433 - 0,0000)}{1,86} = 0,185 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$m_{\text{app.}} < m$ car solution concentrée non-idéale.

$$\Delta T_b = m_{\text{app.}} \cdot K_b = 0,185 \cdot 0,513 = 0,095 \text{ K}$$

$$T_b = 100,000 \text{ }^\circ\text{C} + 0,095 \text{ }^\circ\text{C} = \underline{\underline{100,095 \text{ }^\circ\text{C}}}$$

b) Dans une seconde expérience, on dissout 0,00100 mol d'un sel de chlorure de barium BaCl_2 dans un litre d'eau. A cette faible concentration, la solution est pratiquement idéale et on peut négliger les interactions électrostatiques entre ions. Quel sera la température de congélation d'une telle solution ?

Solution diluée idéale $\Rightarrow m_{\text{app.}} = m$

$$m = [n(\text{Ba}^{++}) + n(\text{Cl}^-)] / m(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

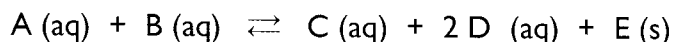
$$\Delta T_f = -m \cdot K_f = -3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,86 = -0,0056 \text{ K}$$

$$T_f = T_f(\text{H}_2\text{O pure}) + \Delta T_f = 0,0000 \text{ }^\circ\text{C} - 0,0056 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\underline{\underline{T_f = -0,0056 \text{ }^\circ\text{C}}}$$

Problème 4

1,0 mol d'un composé C et 1,0 mol d'un composé D sont dissoutes dans un litre de solution aqueuse. Déterminer la concentration molaire à l'équilibre de chacune des espèces A, B, C, D et E réagissant selon l'équation :



La constante d'équilibre K_c de la réaction est $1,86 \cdot 10^{-6}$. Utiliser au besoin une approximation simplificatrice en la justifiant.

$$a(E) = 1 \text{ (solide)} \Rightarrow K_c = \frac{[C] \cdot [D]^2}{[A] \cdot [B] \cdot 1M} \ll 1$$

Soit $[D] = x$ à l'équilibre. On peut alors dresser le tableau suivant :

	n initial	Δn	n équilibre
A	0	$0,5(1,0-x)$	$0,5(1,0-x)$
B	0	$0,5(1,0-x)$	$0,5(1,0-x)$
C	1,0	$0,5(x-1,0)$	$0,5(1,0+x)$
D	1,0	$x-1,0$	x

$$\text{Si } K_c \ll 1, \text{ alors } x \ll 1,0 \Rightarrow 0,5(1,0-x) \approx 0,5$$

$$0,5(1,0+x) \approx 0,5$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{[A] = [B] \approx [C] \approx 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, ([E] = 0 \text{ M})}}$$

$$K_c \approx \frac{0,5 \cdot x^2}{0,5 \cdot 0,5} = 2x^2 \approx 1,86 \cdot 10^{-6}$$

$$[D] = x = \sqrt{0,5 \cdot 1,86 \cdot 10^{-6}} = \underline{\underline{9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

On vérifie que l'erreur provenant de l'approximation $1,0-x \approx 1,0$ est de l'ordre de 1‰ et est donc admissible.