

TEST FACULTATIF G

3 NOVEMBRE 2008

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** !
- 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 trouve que 0.940 g d'un composé gazeux de formule générale NO_x occupe à 28°C un volume de 524 cm^3 à la pression de 730 Torr. Quelle est la formule moléculaire du composé ?

$$\text{Gaz parfait: } PV = n \cdot RT \Rightarrow n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(730 \text{ Torr} / 760 \text{ Torr} \cdot \text{atm}^{-1}) \cdot 0.524 \text{ L}}{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (28 + 273) \text{ K}} = 0.0204 \text{ mol}$$

$$\text{Masse molaire: } M(\text{NO}_x) = \frac{m}{n} = \frac{0.940 \text{ g}}{0.0204 \text{ mol}}$$

$$M(\text{NO}_x) = 46.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = M(\text{N}) + x M(\text{O})$$

$$x = \frac{M(\text{NO}_x) - M(\text{N})}{M(\text{O})} = \frac{46.08 - 14.01}{16.00} = 2$$

Formule du composé: NO_2

Problème 2

La *British Thermal Unit* (Btu) est une unité d'énergie anglo-saxonne qui est définie par la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une livre anglaise d'eau d'un degré Fahrenheit. 1 Btu vaut approximativement 1055 J. Le prix du gaz naturel, composé pratiquement de méthane CH_4 pur, est donné dans les cours internationaux en US\$ / MBtu, soit en dollars par million de Btu que produirait la combustion du gaz (en produisant du CO_2 et de l'eau liquide).

Le cours actuel, très bas, est de 6.5 US\$ / MBtu. Quel est le prix du gaz naturel en US\$ / m^3 (sous 1 atm et à 25°C) ?

Données : A 25°C $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) = -74.6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, liq.}) = -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = +44.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Combustion du méthane:



Loi de Hess: $\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)$

$$\Delta H_r^\circ = -393.5 + 2 \cdot (-285.8) - (-74.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_r^\circ = -890.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Chaleur dégagée par la combustion de 1 m^3 de CH_4 :

$$P = \text{cste} \Rightarrow |q| = -\Delta H_r^\circ \cdot n(\text{CH}_4)$$

$$n(\text{CH}_4, \text{ gaz parfait}) = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 1000 \text{ L} / \text{m}^3}{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}$$

$$n(\text{CH}_4) = 40.87 \text{ mol} / \text{m}^3$$

$$\Rightarrow |q| = 890.5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 40.87 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3.64 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$|q| = 3.64 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} / 1055 \text{ J} \cdot \text{Btu}^{-1} = 3.45 \cdot 10^4 \text{ Btu} / \text{m}^3$$

$$\text{Prix du gaz naturel: } 6.5 \text{ \$} / \text{MBtu} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ \$} \cdot \text{Btu}^{-1}$$

$$= 6.5 \cdot 10^{-6} \cdot 3.45 \cdot 10^4 \text{ [\$} / \text{m}^3 \text{]}$$

$$= \underline{\underline{0.224 \text{ \$} \cdot \text{m}^{-3}}}$$

Problème 3

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

$T = 298 \text{ K}$	$\text{Ag}_2\text{O (s)}$	Ag (s)	$\text{O}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O (g)}$
$\Delta H_f^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	- 31.1	0	0	- 241.9
$S^\circ [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$	121.3	42.55	205.1	188.8

- a) Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard à 25°C de la réaction de décomposition de l'oxyde d'argent $\text{Ag}_2\text{O (s)}$ en Ag (s) et $\text{O}_2 \text{ (g)}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?



$$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_f^\circ (\text{Ag}_2\text{O}) = \underline{\underline{+31,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

La réaction est endothermique ($\Delta H_r^\circ > 0$)

- b) Calculer la valeur du changement d'entropie molaire standard à 25°C caractérisant la même réaction. Discuter le signe de ΔS_r° .

$$\text{Loi de Hess: } \Delta S_r^\circ = 2S^\circ(\text{Ag}) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{Ag}_2\text{O})$$

$$\Delta S_r^\circ = 2 \cdot 42,55 + 0,5 \cdot 205,1 - 121,3$$

$$\Delta S_r^\circ = \underline{\underline{+66,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

ΔS_r° positive correspond à un accroissement de l'entropie. Cette augmentation est due à la production d'une demi-mole d'un gaz. On notera que cet accroissement, toutefois, est modéré par la très faible entropie de l'argent métallique produit à partir d'un solide plus désordonné.

- c) Calculer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de la réaction La décomposition de Ag_2O est-elle spontanée dans les conditions standard à 25°C ?

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = 31.1 - 298 \cdot 66.3 \cdot 10^{-3} = \underline{\underline{+ 11.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$\Delta G_r^\circ > 0 \Rightarrow$ la réaction n'est pas spontanée dans les conditions standard.

- d) Exprimer littéralement le quotient réactionnel Q de la décomposition et calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre K de la réaction.

$$Q = \frac{a(\text{Ag})^2 \cdot a(\text{O}_2)^{1/2}}{a(\text{Ag}_2\text{O})} = a(\text{O}_2)^{1/2} = \underline{\underline{\sqrt{\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ}}}}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} = \frac{-11.3 \cdot 10^3}{8.315 \cdot 298} = -4.58$$

$$K = \exp(-4.58) = \underline{\underline{0.0103}}$$

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

- Réaction endothermique \Rightarrow équilibre déplacé vers la droite ($K \uparrow$) lorsque la température augmente ($T \uparrow$).
- Formation d'une $1/2$ mol de gaz \Rightarrow réaction défavorisée ($K \downarrow$) lorsque la pression totale augmente ($P \uparrow$).

f) Dans quelles conditions la décomposition de Ag_2O deviendrait spontanée à 25°C ?

$$\text{A l'équilibre: } Q = \sqrt{\frac{P(\text{O}_2)}{p_0}} = K \Rightarrow P(\text{O}_2) = K^2 \cdot 1 \text{ atm}$$

La décomposition devient spontanée pour $Q < K$

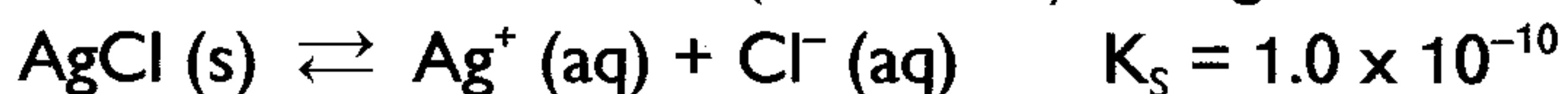
$$\Rightarrow P(\text{O}_2) < K^2 \cdot 1 \text{ atm}$$

$$P(\text{O}_2) < (0.0103)^2 \text{ atm}$$

$$\underline{\underline{P(\text{O}_2) < 1.06 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \quad \text{ou} \quad P(\text{O}_2) < 0.08 \text{ Torr}}}$$

Problème 4

Déterminer la solubilité (en mol l^{-1}) de AgCl dans une solution aqueuse 0.1 M de BaCl_2 .



On connaît $[\text{Ba}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$. Restent 2 inconnues :

$[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ \Rightarrow besoin de 2 équations :

(1) Equilibre: $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_s$

(2) Electroneutralité: $[\text{Ag}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Cl}^-]$

Par subst. de (2) dans (1):

$$[\text{Ag}^+] \cdot ([\text{Ag}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}]) = K_s$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 + [\text{Ag}^+] \cdot 2[\text{Ba}^{2+}] - K_s = 0$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{-0.2 \pm \sqrt{0.04 + 4 \cdot 10^{-10}}}{2} = \begin{cases} \rightarrow 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ M} \\ \rightarrow -0.2 \text{ M} \end{cases}$$

La solution négative est évidemment écartée.

$$\Rightarrow \underline{\underline{[\text{Ag}^+] = 5.0 \cdot 10^{-10} \text{ M}}}$$

Méthode par approximation :

AgCl , peu soluble, ne contribue que de manière négligeable à $[\text{Cl}^-]$ $\Rightarrow [\text{Cl}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 0.2 \text{ M}$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_s \Rightarrow [\text{Ag}^+] = K_s / 0.2 = \underline{\underline{5.0 \cdot 10^{-10} \text{ M}}}$$

Vérification: $5 \cdot 10^{-10}$ en effet $\ll 0.1 \text{ M}$.