

TEST FACULTATIF P

5 NOVEMBRE 2012

CORRIGÉ**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **45 min**.
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 6**.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (sans aucun fichier alphanumérique stocké ni possibilité de communication) est autorisé. Un tableau périodique est fourni à la fin de la donnée de l'épreuve. Il peut être détaché pour faciliter sa consultation.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** prévus à cet effet (au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant).
- Les réponses devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les feuilles de **brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- Les **résultats numériques** devront être livrés avec leurs **unités**.
- **Les surveillants ne répondront à aucune question relative à la donnée.**
- Si au cours de l'épreuve, une erreur apparente d'énoncé devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

Problème 1 [19 points]

La combustion complète dans l'air d'un échantillon liquide de 1,500 g d'un composé organique pur ne contenant que les éléments C, H et O a produit 1,738 g de gaz carbonique et 0,711 g d'eau.

a) Quelle est la formule brute de ce composé ?

$$\begin{aligned} \underline{\text{C}}: \quad n(\text{C}) &= n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) \\ &= 1,738 \text{ g} / 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{0,0395 \text{ mol}} \\ m(\text{C}) &= n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,0395 \text{ mol} \cdot 12,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \underline{0,4743 \text{ g}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{\text{H}}: \quad n(\text{H}) &= 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2 \cdot 0,711 \text{ g} / 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{0,0789 \text{ mol}} \\ m(\text{H}) &= n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,0789 \text{ mol} \cdot 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \underline{0,0797 \text{ g}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \underline{\text{O}}: \quad m(\text{O}) &= m(\text{tot}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) \\ &= 1,500 \text{ g} - 0,4743 \text{ g} - 0,0797 \text{ g} = \underline{0,9460 \text{ g}} \\ n(\text{O}) &= m(\text{O}) / M(\text{O}) = 0,9460 \text{ g} / 16,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \underline{0,0591 \text{ mol}} \end{aligned}$$

E	n(E)	n(E)/n(C)	2 · n(E)/n(C)
C	0,0395	1,00	2
H	0,0789	2,00	4
O	0,0591	1,50	3

La formule brute du composé est C₂H₄O₃

La masse molaire correspondant à cette formule brute est M(brute) = 76,06 g · mol⁻¹

- b) Un échantillon de 2,693 g du même composé pur est injecté dans une enceinte d'un volume de 2,5 litres maintenue à une température de 80°C et dans laquelle la pression a été préalablement abaissée jusqu'à une valeur de 200 Torr. Après évaporation totale de l'échantillon liquide, on mesure dans l'enceinte une pression de 0,400 atm.

Quelle est la formule moléculaire du composé organique ?

Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

$$P(\text{comp}) = P(\text{tot}) - P(\text{init})$$

$$= 0,400 \text{ atm} - 200 \text{ Torr} / (760 \text{ Torr} \cdot \text{atm}^{-1})$$

$$= 0,137 \text{ atm}$$

$$n(\text{comp}) = P(\text{comp}) \cdot V / (RT)$$

$$= 0,137 \text{ atm} \cdot 2,5 \text{ L} / (0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot$$

$$[80 + 273,15] \text{K}^{-1})$$

$$= 0,0118 \text{ mol}$$

$$M(\text{comp}) = m(\text{comp}) / n(\text{comp}) = 2,693 \text{ g} / 0,0118 \text{ mol}$$

$$= \underline{\underline{227,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$$M(\text{comp}) / M(\text{brute}) = 227,97 / 76,06 = 3,0$$

La formule moléculaire est : C₆H₁₂O₉

- c) Quelle(s) autre(s) méthode(s) connaissez-vous dont l'application aurait également permis de déterminer la formule moléculaire du composé à partir de sa formule brute ? Soyez aussi explicite que possible.

La masse molaire d'un composé en solution dans un solvant peut être tirée des mesures de l'abaissement du point de fusion du solvant (cryoscopie), de l'élevation du point d'ébullition du solvant (ébullioscopie) et de la pression osmotique (osmométrie).

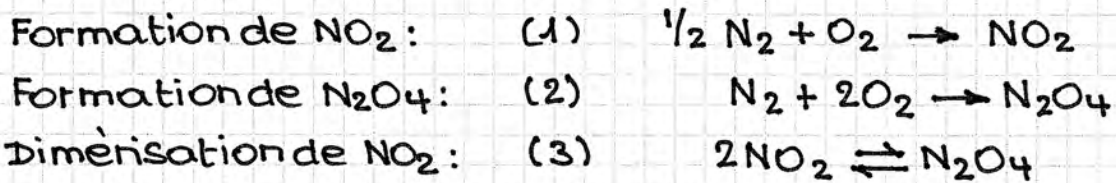
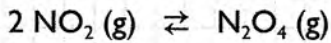
La méthode favorite du chimiste est cependant la spectrométrie de masse (MS), qui n'est pas présentée dans le cours ERC.

Problème 2 [11 points]

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

Gaz	ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	S° [J · K ⁻¹ · mol ⁻¹]
NO ₂	33,82	239,95
N ₂ O ₄	9,66	304,18

a) Calculer l'enthalpie molaire standard de la réaction de dimérisation de NO₂ :



On a: (3) = (2) - 2 · (1)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta H_f^\circ(3) &= \Delta H_f^\circ(2) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(1) \\ &= \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) \\ &= 9,66 - 2 \cdot 33,82 = \underline{\underline{-57,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

$\Delta H_f^\circ < 0$ implique que:
 l'équilibre se déplace vers la gauche quand T augmente.

b) Dans quel domaine de température le dimère N₂O₄ est-il thermodynamiquement stable par rapport à NO₂ ?

$$\begin{aligned} \Delta S_f^\circ(3) &= S^\circ(\text{N}_2\text{O}_4) - 2 \cdot S^\circ(\text{NO}_2) \\ &= 304,18 - 2 \cdot 239,95 = \underline{\underline{-175,72 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

$$\Delta G_f^\circ(3) = \Delta H_f^\circ(3) - T \cdot \Delta S_f^\circ(3)$$

N₂O₄ sera stable tant que sa dissociation en 2 NO₂ n'est pas spontanée $\Rightarrow -\Delta G_f^\circ(3) > 0$

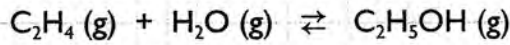
$$-\Delta H_f^\circ + T \cdot \Delta S_f^\circ > 0 \Rightarrow \Delta H_f^\circ < T \cdot \Delta S_f^\circ$$

$$\Delta S_f^\circ < 0 \Rightarrow T < \frac{\Delta H_f^\circ}{\Delta S_f^\circ} \Rightarrow T < \frac{-57,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-0,175 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\underline{\underline{T < 331,3 \text{ K}}} \Rightarrow \underline{\underline{T < 58,2^\circ \text{C}}}$$

Problème 3 [20 points]

L'éthanol peut être synthétisé industriellement par hydratation de l'éthène en phase gazeuse à 300°C, sous une pression constante de 70 atm :



On dispose des données thermodynamiques suivantes pour la réaction, supposées indépendantes de la température : $\Delta H_r^\circ = -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta S_r^\circ = -125,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- a) Calculer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de cette réaction dans les conditions industrielles. La réaction est elle endo- ou exothermique, spontanée ou non ?

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \\ &= -45,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (300 + 273,15) \text{ K} \cdot (-0,1255 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= \underline{\underline{+26,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

$\Delta H_r^\circ < 0$: la réaction est exothermique
 $\Delta G_r^\circ > 0$: la réaction n'est pas spontanée

- b) Ecrire l'expression littérale du quotient réactionnel et calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction à 300°C.

$$Q = \frac{a(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{a(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot P^\circ}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-26,33 \cdot 10^3}{8,315 \cdot 573,15}\right)$$

$$K = \underline{\underline{3,99 \cdot 10^{-3}}} \approx 0,004$$

- c) Dans les conditions industrielles de température et de pression, on introduit dans un réacteur préalablement vidé 2,00 moles d'eau et 2,00 moles d'éthène. Déterminer les fractions molaires des constituants du mélange réactionnel à l'équilibre.

	n_0	Δn	$n_{\text{éq.}}$	$x_{\text{éq.}} = \frac{n_{\text{éq.}}}{n_{\text{tot}}}$
C_2H_4	2	$-\delta$	$2-\delta$	$(2-\delta)/(4-\delta)$
H_2O	2	$-\delta$	$2-\delta$	$(2-\delta)/(4-\delta)$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0	$+\delta$	δ	$\delta/(4-\delta)$

$$n_{\text{tot}} = 2-\delta + 2-\delta + \delta = 4-\delta$$

$$K = \frac{P(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot P^\circ}{P(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot P_{\text{tot}} \cdot P^\circ}{x(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \cdot P_{\text{tot}}^2}$$

$$K = \frac{x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{x(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \cdot (P_{\text{tot}}/P^\circ)}$$

$$K = \frac{\delta/(4-\delta)}{[(2-\delta)/(4-\delta)]^2 \cdot 70} \quad (P_{\text{tot}} = 70 \text{ atm})$$

$$\frac{\delta \cdot (4-\delta)}{(2-\delta)^2 \cdot 70} = 0,004 = \frac{4\delta - \delta^2}{(4 + \delta^2 - 4\delta) \cdot 70}$$

$$70 \cdot 0,004 = 0,28 = \frac{4\delta - \delta^2}{4 + \delta^2 - 4\delta}$$

$$(0,28 \cdot 4) + 0,28\delta^2 - (0,28 \cdot 4)\delta = 4\delta - \delta^2$$

$$(0,28 + 1)\delta^2 - (0,28 \cdot 4 + 4)\delta + (0,28 \cdot 4) = 0$$

$$(1,28)\delta^2 + (-5,12)\delta + (1,12) = 0$$

$$\delta = \frac{5,12 \pm \sqrt{26,21 - 5,73}}{2,56} = \frac{5,12 \pm 4,53}{2,56}$$

$$\delta = \begin{cases} \rightarrow 3,77 & \text{solution à écarter car } \delta < 2. \\ \rightarrow 0,23 & \checkmark \end{cases}$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_4) = (2-\delta)/(4-\delta) = 1,77/3,77 = \underline{\underline{0,47}}$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{C}_2\text{H}_4) = \underline{\underline{0,47}}$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \delta/(4-\delta) = 0,23/3,77 = \underline{\underline{0,06}}$$

Le rendement de la réaction peut être notamment augmenté en présence d'un large excès de H₂O.

Fin de l'épreuve