

TEST FACULTATIF U

1ER DECEMBRE 2014

CORRIGÉ**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **90 min**.
- 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.
- 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 ou l'omission d'une donnée 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 [7 points]

Les données suivantes représentent la variation en fonction de la température de la constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

T [°C]	10	15	20	25	30	35
pK _e	14.5346	14.3463	14.1669	13.9965	13.8330	13.6801

Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de la réaction de déprotonation de H₂O en admettant que celle-ci ne varie pas dans l'intervalle de température.

L'effet de la température sur la constante d'équilibre d'un processus est donné par l'équation de van't Hoff:

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K = \log K \cdot \ln(10) = -2.303 \cdot \text{pK}$$

$$\Rightarrow (\text{pK}_1 - \text{pK}_2) = \frac{\Delta H_r^0}{2.303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow \Delta(\text{pK}) = \frac{\Delta H_r^0}{2.303 \cdot R} \Delta(1/T)$$

$$\Rightarrow \text{La pente de la droite } \text{pK} = f(1/T) \text{ est } \frac{\Delta(\text{pK})}{\Delta(1/T)} = \frac{\Delta H_r^0}{2.303 \cdot R}$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0 = 2.303 \cdot R \cdot \frac{\Delta(\text{pK})}{\Delta(1/T)}$$

La pente de la droite peut être déterminée graphiquement, ou mieux encore par régression linéaire sur les 6 points expérimentaux donnés.

Ici, on se contentera de choisir deux points. Par exemple:

$$T_1 = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K} \Rightarrow 1/T_1 = 3.53 \cdot 10^{-3}, \text{ pK}_{e1} = 14.5346$$

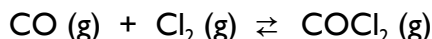
$$T_2 = 30^\circ\text{C} = 303 \text{ K} \Rightarrow 1/T_2 = 3.30 \cdot 10^{-3}, \text{ pK}_{e2} = 13.8330$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0 = 2.30 \cdot R \cdot \frac{\Delta(\text{pK})}{\Delta(1/T)} = 2.303 \cdot R \cdot \frac{\text{pK}_{e1} - \text{pK}_{e2}}{(1/T_1) - (1/T_2)}$$

$$\Delta H_r^0 = 2.303 \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{14.5346 - 13.8330}{(3.53 \cdot 10^{-3} - 3.30 \cdot 10^{-3}) \text{ K}^{-1}} = \underline{58.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

Problème 2 [19 points]

Dans un réservoir fermé de 1.0 m³ dans lequel on a préalablement fait le vide, on introduit 2.0 mol de CO (g), 1.0 mol de Cl₂ (g) et 17.0 mol de COCl₂ (g). A une température de 395 °C, à laquelle est maintenu le mélange de gaz, on assiste à la réaction :



dont la constante d'équilibre à $T = 395^\circ\text{C}$ vaut $K = 1.2 \cdot 10^3$.

- a) Exprimer littéralement le quotient réactionnel Q et déterminer sa valeur numérique juste après le mélange des trois constituants. On admettra que tous les gaz se comportent idéalement.

$$Q = \frac{a(\text{COCl}_2)}{a(\text{CO}) \cdot a(\text{Cl}_2)} = \frac{P(\text{COCl}_2) \cdot P^0}{P(\text{CO}) \cdot P(\text{Cl}_2)} = \frac{x(\text{COCl}_2) \cdot P^0}{x(\text{CO}) \cdot x(\text{Cl}_2) \cdot P_{\text{tot}}}$$

$$\Rightarrow Q = \frac{n(\text{COCl}_2) \cdot n_{\text{tot}} \cdot P^0}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{Cl}_2) \cdot P_{\text{tot}}}$$

Nombre de mole total : $n_{\text{tot}} = n_i(\text{CO}) + n_i(\text{Cl}_2) + n_i(\text{COCl}_2) = 2 + 1 + 17 = 20 \text{ mol}$

Pression totale: $P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} \cdot RT}{V} \Rightarrow P_{\text{tot}} = \frac{20 \cdot 0.0821 \cdot (395 + 273)}{1000} = 1.10 \text{ atm}$

$$\Rightarrow Q = \frac{n(\text{COCl}_2) \cdot n_{\text{tot}} \cdot 1.00 \text{ atm}}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{Cl}_2) \cdot 1.10 \text{ atm}} = \frac{17.00 \cdot 20.00}{2.00 \cdot 1.00 \cdot 1.10} = \underline{154.55}$$

- b) Le système est-il initialement à l'équilibre? Sinon, dans quel sens la réaction progressera-t-elle spontanément et quelles seront les fractions molaires des trois constituants à l'équilibre ?

$Q (= 154.55) \neq K (= 1200) \Rightarrow$ le système n'est pas à l'équilibre.

$Q (= 154.55) < K (= 1200) \Rightarrow$ le système évoluera spontanément vers la droite,
dans le sens de la production d'encore plus de COCl₂.

Tableau d'avancement de la réaction:

	CO	+	Cl ₂	\rightleftharpoons	COCl ₂
n (initial)	2		1		17
Δn	-y		-y		+y
n (équilibre)	2-y		1-y		17+y

$n_{\text{tot}}(\text{équilibre}) = 2 - y + 1 - y + 17 + y = 20 - y$

$y \leq 1 \Rightarrow$ la pression totale variera au plus de 5%.

On admet par simplification que $P_{\text{tot}} = \text{constante} = 1.1 \text{ atm}$.

$$K = \frac{n_{\text{éq.}}(\text{COCl}_2) \cdot n_{\text{tot}}(\text{éq.}) \cdot P^0}{n_{\text{éq.}}(\text{CO}) \cdot n_{\text{éq.}}(\text{Cl}_2) \cdot P_{\text{tot}}} = \frac{(17+y) \cdot (20-y)}{(2-y) \cdot (1-y) \cdot 1.10}$$

$$(y^2 - 3y + 2) \cdot 1.1 \cdot K = -y^2 + 3y + 17 \cdot 20$$

$$\Rightarrow (1.1 \cdot K + 1) y^2 - (3.3 \cdot K + 3) \cdot y + (2.2 \cdot K - 340) = 0$$

$$y = \frac{3.3 \cdot K + 3 \pm \sqrt{(3.3 \cdot K + 3)^2 - 4 \cdot (1.1 \cdot K + 1) \cdot (2.2 \cdot K - 340)}}{2 \cdot (1.1 \cdot K + 1)}$$

$$K = 1200 \Rightarrow y = \frac{3963 \pm \sqrt{1.57 \cdot 10^7 - 1.22 \cdot 10^7}}{2642} = \frac{3963 \pm 1870.83}{2642} = \begin{matrix} \nearrow & 2.208 \\ \searrow & 0.792 \end{matrix}$$

y ne peut pas être supérieur à 1 mol \Rightarrow la solution est donc $y = 0.792 \text{ mol}$

$$\Rightarrow n_{\text{éq.}}(\text{CO}) = 2 - y = 2 - 0.792 = 1.208 \text{ mol}$$

$$n_{\text{éq.}}(\text{Cl}_2) = 1 - y = 1 - 0.792 = 0.208 \text{ mol}$$

$$n_{\text{éq.}}(\text{COCl}_2) = 17 + y = 17 + 0.792 = 17.792 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{tot}} = 20 - y = 19.208 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow x_{\text{éq.}}(\text{CO}) = n_{\text{éq.}}(\text{CO}) / n_{\text{tot}} = 1.208 / 19.208 = \underline{0.063}$$

$$x_{\text{éq.}}(\text{Cl}_2) = n_{\text{éq.}}(\text{Cl}_2) / n_{\text{tot}} = 0.208 / 19.208 = \underline{0.011}$$

$$x_{\text{éq.}}(\text{COCl}_2) = n_{\text{éq.}}(\text{COCl}_2) / n_{\text{tot}} = 17.792 / 19.208 = \underline{0.926} .$$

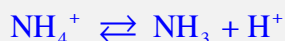
Problème 3 [20 points]

Le sel de cyanate d'ammonium (NH_4^+)(OCN^-) est obtenu par neutralisation de l'ammoniac par l'acide cyanique : $\text{NH}_3 + \text{HOCN} \rightarrow \text{NH}_4\text{OCN}$.

La valeur du pK_b de l'ammoniac NH_3 en solution aqueuse à une température de 25°C est 4.75. Le pK_a de l'acide cyanique HOCN dans les mêmes conditions est de 3.46.

On prépare 500 ml d'une solution de concentration $c_0 = 10^{-4} \text{ M}$ de cyanate d'ammonium en dissolvant la quantité adéquate du sel dans l'eau.

- a) Ecrire les réactions d'hydrolyse des ions provenant du sel dissout et établir la liste de toutes les espèces en solution à l'équilibre.



La solution aqueuse contient les 6 espèces :



- b) On désire calculer le plus précisément possible le pH de la solution. Etablir le système d'équations nécessaire à la résolution exacte du problème.

$$K_a(\text{NH}_4^+) = K_e / K_b(\text{NH}_3) = 10^{-14} / 10^{-4.75} = 5.62 \cdot 10^{-10} \Rightarrow pK_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$$

$$K_b(\text{OCN}^-) = K_e / K_a(\text{HO CN}) = 10^{-14} / 10^{-3.46} = 2.88 \cdot 10^{-11} \Rightarrow pK_b(\text{OCN}^-) = 10.54$$

Equilibres acide-base:

$$(1) K_a(\text{NH}_4^+) = 5.62 \cdot 10^{-10} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot c^0}$$

$$(2) K_b(\text{OCN}^-) = 2.88 \cdot 10^{-11} = \frac{[\text{HO CN}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{OCN}^-] \cdot c^0}$$

$$(3) K_e = 10^{-14} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Electroneutralité (bilan de charges):

$$(4) [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+] = [\text{OCN}^-] + [\text{OH}^-]$$

Bilan d'espèces NH_3 :

$$(5) [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_0$$

Bilan d'espèces OCN^- :

$$(6) [\text{OCN}^-] + [\text{HO CN}] = c_0$$

- c) Proposer trois approximations capables de simplifier notablement le problème et vérifier *a priori* leur validité à l'aide des critères généralement applicables.

1ère approximation: la contribution à $[\text{H}^+]$ de l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Le critère pour cette approximation est $pc < 7$: $pc = -\log(c^0) = 4 \Rightarrow$ le critère est vérifié

2e approximation: NH_4^+ est un acide faiblement dissocié

Le critère pour cette approximation est $pc < pK_a - 1$: $pc = 4 < (9.25 - 1)$

\Rightarrow le critère est vérifié

3e approximation: OCN^- est une base faiblement protonée

Le critère pour cette approximation est $pc < pK_b - 1$: $pc = 4 < (10.54 - 1)$

\Rightarrow le critère est vérifié

d) Déterminer la valeur approximative du pH de la solution de NH_4OCN .

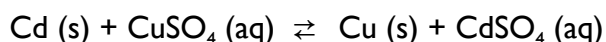
La formule approximative du pH d'une solution contenant un mélange d'un acide et d'une base appartenant à deux couples acide-base différents

est donnée par $pH = 1/2 \cdot (pK_{a1} + pK_{a2})$

$$\Rightarrow pH = 0.5 \cdot \{pK_a(NH_4^+) + pK_a(HOCN)\} = 0.5 \cdot (9.25 + 3.46) = \underline{6.36}$$

Problème 4 [7 points]

Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre à $T = 25^\circ C$ de la réaction :



Données : $T = 25^\circ C$ $E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 V / SHE$; $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 V / SHE$

A partir des potentiels standard des deux couples rédox on observe que $(Cu^{2+}/Cu) > (Cd^{2+}/Cd)$. On en conclut que la réaction se déroulant dans le sens de l'oxydation de Cd par Cu^{2+} est spontanée.

Une pile électrochimique correspondant à la réaction serait constituée de deux compartiments. Le premier comporterait une électrode métallique de cadmium trempant dans une solution aqueuse de sulfate de Cd(+II). Le second comprendrait une électrode de cuivre trempant dans une solution aqueuse de sulfate de Cu(+II).

L'électrode de cuivre est le siège d'une réduction, il s'agit donc de la cathode. L'électrode de cadmium est le siège d'une oxydation, il s'agit donc de l'anode.

La force électromotrice standard de la pile est donnée par $\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode})$

$$\Delta E^0 = E^0(Cu^{2+}/Cu) - E^0(Cd^{2+}/Cd) = 0.34 V - (-0.40 V) = 0.74 V$$

L'enthalpie libre de la réaction correspondante est : $\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0$

$$n = \text{nombre d'électrons échangés} = 2 \Rightarrow \Delta G_r^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 0.74 = -142800 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = -R T \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R T}\right) = \underline{1.08 \cdot 10^{25}}$$