

TEST FACULTATIF V

3 NOVEMBRE 2015

CORRIGÉ**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **45 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. Il peut être détaché pour faciliter sa consultation.
- Les étudiants non-francophones peuvent disposer d'un dictionnaire de langue ou d'un traducteur électronique dédié.
- 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 [11 / 38 points]

L'analyse élémentaire d'un échantillon de 12,000 g d'un caoutchouc, ne pouvant contenir que les éléments C, H et S, est effectuée par combustion complète du composé dans l'air. La réaction aboutit à la formation de 9,566 g d'eau et de 40,044 g de CO₂.

a) Déterminez la formule brute du caoutchouc.

Contenu en carbone C

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 40.044 / 44.01 = 0.910 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0.910 \cdot 12.01 = 10.928 \text{ g}$$

Contenu en hydrogène H

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 9.566 / 18.02 = 5.309 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0.531 = 1.062 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 1.062 \cdot 1.01 = 1.072 \text{ g}$$

Contenu en soufre S

$$m(\text{S}) = m_{\text{totale}} - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 12.000 - 10.928 - 1.072 = 0.000 \text{ g}$$

Le caoutchouc ne contient pas de soufre (il n'a pas été vulcanisé).

E	<u>$n(\text{E})/\text{mol}$</u>	<u>$n(\text{E})/n(\text{C})$</u>	<u>$6 \cdot n(\text{E})/n(\text{C})$</u>
C	0.910	1.000	6
H	1.062	1.167	7

La formule brute du caoutchouc est C₆H₇ .

b) On place de part et d'autre d'une membrane osmotique du cyclohexane pur et une solution de 12,00 g · L⁻¹ du même caoutchouc dans le cyclohexane. Après établissement de l'équilibre à une température $T = 21^\circ\text{C}$, la différence de pression mesurée entre les deux côtés de la membrane est de 532 Pa. Quelle est la masse molaire du caoutchouc ?

Loi de van't Hoff pour l'osmose: $\Pi \cdot V = n \cdot RT \Rightarrow c = \Pi / (RT)$

$$\Pi = (532 \text{ Pa} / 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{atm}^{-1}) = 5.25 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

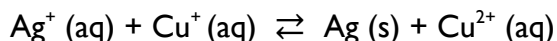
$$\Rightarrow c = 5.25 \cdot 10^{-3} \text{ atm} / (0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 294.15 \text{ K}) = 2.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour 1 L de solution, on a $n = c \cdot 1 \text{ L} = 2.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ et $m = 12.00 \text{ g}$

$$\Rightarrow M(\text{caoutchouc}) = m / n = 12.00 \text{ g} / 2.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 55'300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{\underline{55.3 \text{ kDa}}}$$

Problème 2 [19 / 38 points]

On considère la réaction d'oxydo-réduction :



Données :	Composé	ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	S° [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	(T = 325 K)
	Ag (s)		42,6	
	Ag ⁺ (aq)	105,79	72,7	
	Cu ⁺ (aq)	71,68	40,6	
	Cu ²⁺ (aq)	64,82	-99,6	

- a) Calculez l'enthalpie molaire standard de la réaction à 52 °C. La réduction de Ag⁺ (aq) en argent par les ions Cu(I) est-elle endothermique ou exothermique ?

Application de la loi de Hess:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i n_i \Delta H_f^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^0(\text{réactif})_j$$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{Ag}) + \Delta H_f^0(\text{Cu}^{2+}, \text{aq}) - \Delta H_f^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) - \Delta H_f^0(\text{Cu}^+, \text{aq})$$

$$\Delta H_r^0 = 0 + 64.82 - 105.79 - 71.68 = \underline{\underline{-112.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

$\Delta H_r^0 < 0 \Rightarrow$ la réaction est exothermique.

- b) Calculez l'entropie molaire standard de la réaction à T = 325 K et discuter son signe.

Application de la loi de Hess:

$$\Delta S_r^0 = \sum_i n_i S^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j S^0(\text{réactif})_j$$

$$\Delta S_r^0 = S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{Cu}^{2+}, \text{aq}) - S^0(\text{Ag}^+, \text{aq}) - S^0(\text{Cu}^+, \text{aq})$$

$$\Delta S_r^0 = 42.6 + (-99.6) - 72.7 - 40.6 = \underline{\underline{-170.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

L'entropie du système diminue lors de la réaction pour deux raisons:

- 1) Une mole de particules en solution est transformée en une mole de solide légèrement plus ordonné.
- 2) La double charge portée par les ions Cu²⁺ structure fortement les molécules d'eau autour d'eux et aboutit à un abaissement important de l'entropie.

- c) Calculez l'enthalpie libre molaire standard de la réaction à $T = 325$ K. La réaction est-elle spontanée à cette température ?

Par définition : $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$
 $\Rightarrow \Delta G_r^0 = -112.65 - 325 \cdot (-170.3 \cdot 10^{-3}) = \underline{\underline{-57.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$.
 $\Delta G_r^0 < 0 \Rightarrow$ la réaction est spontanée à cette température.

- d) Déterminez la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction à 52°C .

$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp(-\Delta G_r^0 / RT)$
 $K = \exp \left\{ +57.3 \cdot 10^3 / (8.31 \cdot 325) \right\} = \exp(21.22) = \underline{\underline{1.6 \cdot 10^9}}$.

- e) On prépare une solution aqueuse de 500 mL contenant 20,00 g de CuSO_4 , 0,005 g de CuNO_3 et 0,001 g de AgNO_3 . La situation correspond-elle à un équilibre ? Et sinon dans quelle direction évoluera la réaction ? On supposera que la solution est idéale avec $\gamma=1$ pour tous les ions

$n(\text{Cu}^{2+}) = m(\text{CuSO}_4) / M(\text{CuSO}_4) = 20.00 / 159.62 = 1.25 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

$[\text{Cu}^{2+}] = n(\text{Cu}^{2+}) / V = 1.25 \cdot 10^{-1} / 0.5 = 2.51 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$n(\text{Cu}^+) = m(\text{CuNO}_3) / M(\text{CuNO}_3) = 0.005 / 125.56 = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$[\text{Cu}^+] = n(\text{Cu}^+) / V = 3.98 \cdot 10^{-5} / 0.5 = 7.96 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$n(\text{Ag}^+) = m(\text{AgNO}_3) / M(\text{AgNO}_3) = 0.001 / 169.88 = 5.89 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

$[\text{Ag}^+] = n(\text{Ag}^+) / V = 5.89 \cdot 10^{-6} / 0.5 = 1.18 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$Q = \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cu}^+)} = \frac{\gamma(\text{Cu}^{2+}) \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot c^0}{\gamma(\text{Ag}^+) \cdot [\text{Ag}^+] \cdot \gamma(\text{Cu}^+) \cdot [\text{Cu}^+]}$$

$$Q = \frac{2.51 \cdot 10^{-1}}{1.18 \cdot 10^{-5} \cdot 7.96 \cdot 10^{-5}} = 2.67 \cdot 10^8$$

$K = 1.6 \cdot 10^9 \Rightarrow Q \neq K \Rightarrow$ L'équilibre n'est pas atteint

$Q < K \Rightarrow$ La réaction évoluera dans le sens de la réduction de Ag^+ .

Problème 3 [8 / 38 points]

On mélange 10 mL d'une solution aqueuse de MgCl_2 $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 40 mL d'une solution aqueuse de NaOH $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe la précipitation de dihydroxyde de magnésium. Quelles sont les concentrations en Mg^{2+} et OH^- dans la solution à l'équilibre à 20°C ?

Le produit de solubilité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau est donné par $\text{p}K_s = 11,05$ à $T = 20^\circ\text{C}$. Par simplification, on considérera toutes les solutions comme idéales, avec $\gamma=1$ pour les solutés.

Indications : Etablir en premier lieu la liste de toutes les espèces ioniques en solution. Déterminer le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations qu'il est nécessaire de résoudre.

On a 4 espèces en solution Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ et OH^- .

$[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ sont connues. On a en effet:

$$n(\text{Cl}^-) = V_1 \cdot 2 \cdot c_1 = 0,01 \cdot 2 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{Na}^+) = V_2 \cdot c_2 = 0,04 \cdot 0,05 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow [\text{Cl}^-] = [\text{Na}^+] = n / (V_1 + V_2) = 2 \cdot 10^{-3} / (10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2}) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Il reste donc deux inconnues et un système de 2 équations devra être résolu.

Equation 1 (équilibre)

$$\text{Produit de solubilité: } K_s = a(\text{Mg}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2$$

$$\text{Solutions idéales } \Rightarrow K_s = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / (c^0)^3 = 10^{-\text{p}K_s} = 10^{-11,05} = 8,9 \cdot 10^{-12}$$

Equation 2 (bilan de charges)

$$2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow 2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] = [\text{OH}^-]$$

Résolution

En substituant $[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Mg}^{2+}]$ dans l'équation 1:

$$K_s \cdot (c^0)^3 = [\text{Mg}^{2+}] \cdot (2 \cdot [\text{Mg}^{2+}])^2 = 4 [\text{Mg}^{2+}]^3$$

$$\Rightarrow [\text{Mg}^{2+}] = c^0 \cdot \sqrt[3]{K_s / 4} = \underline{1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-4} = \underline{2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

La concentration analytique en Mg^{2+} dans le mélange initial était

$$c_a = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-] = 0,5 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il ne reste plus dans la solution saturée que $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de Mg^{2+} .

Cela signifie donc que $(2 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-4}) / 2 \cdot 10^{-2} = 0,994 \Rightarrow 99,4\%$ des ions magnésium ont précipité sous forme de dihydroxyde.