

TEST FACULTATIF X

7 NOVEMBRE 2016

**CORRIGÉ****Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **60 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** (non-programmable, 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 ou une omission devait être repérée, on la signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

**Problème 1** [ 10 / 50 points ]

L'analyse élémentaire d'un échantillon de 2,000 g de vitamine A, ne contenant que les éléments C, H, et O, est effectuée par combustion complète dans l'air. La réaction aboutit à la formation de 1,887 g d'eau et de 6,146 g de  $\text{CO}_2$ .

a) Déterminez la formule brute de la vitamine.

Contenu en atomes de carbone

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 6,146 / 44,01 = 1,397 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 1,397 \times 10^{-1} \cdot 12,01 = 1,677 \text{ g}$$

Contenu en atomes d'hydrogène

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,887 / 18,02 = 2,094 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 2,094 \times 10^{-1} \cdot 1,01 = 2,115 \times 10^{-1} \text{ g}$$

Contenu en atomes d'oxygène

$$m(\text{O}) = m_{\text{totale}} - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 2,000 - 1,677 - 0,212 = 0,112 \text{ g}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 0,112 / 16,00 = 7,000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

E	$n(\text{E}) / \text{mol}$	$n(\text{E}) / n(\text{O})$	$n(\text{E}) / n(\text{O})$
C	$1,397 \times 10^{-1}$	20,00	20
H	$2,094 \times 10^{-1}$	29,91	30
O	$7,000 \times 10^{-3}$	1,00	1

⇒ Formule brute du composé:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$

b) Par une autre méthode, on a déterminé pour la masse molaire du composé une valeur  $M = 286,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Combien d'atomes d'oxygène contient la molécule de la vitamine A ?

La masse molaire correspondant à la formule brute est  $M_{\text{brute}} = 286,50 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

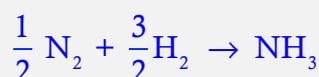
On constate que  $M_{\text{brute}} = M \approx 286,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La formule moléculaire est donc identique à la formule brute et la molécule ne contient qu'un seul atome d'oxygène.

**Problème 2** [ 18 / 50 points ]

La synthèse de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  s'opère en phase gazeuse à partir de diazote  $\text{N}_2$  et de dihydrogène  $\text{H}_2$ .

Données :	Composé	$\Delta H_f^0$ [ kJ · mol <sup>-1</sup> ]	$S^0$ [ J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	$T = 300$ K
	$\text{N}_2$ (g)		191,7	
	$\text{H}_2$ (g)		130,6	
	$\text{NH}_3$ (g)	- 48,2	192,5	

a) Ecrire l'équation équilibrée de la réaction de synthèse de  $\text{NH}_3$ , exprimée pour une mole de produit.



b) Calculer la valeur de l'enthalpie molaire standard de la réaction à 300 K. La synthèse de  $\text{NH}_3$  est-elle endo- ou exothermique dans les conditions standard à cette température ?

Application de la loi de Hess:  $\Delta H_r^0 = \sum_i n_i \cdot \Delta H_f^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j \cdot \Delta H_f^0(\text{réactif})_j$

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} \Delta H_f^0(\text{N}_2) - \frac{3}{2} \Delta H_f^0(\text{H}_2) = -48,2 - 0 - 0 = \underline{-48,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$\Delta H_r^0 < 0 \Rightarrow$  la réaction de synthèse de l'ammoniac est exothermique.

c) Calculer la valeur de l'entropie molaire standard de la réaction à  $T = 300$  K. Aurait-on pu prédire le signe de  $\Delta S_r^0$ , et si oui comment ?

Application de la loi de Hess:  $\Delta S_r^0 = \sum_i n_i \cdot S^0(\text{produit})_i - \sum_j n_j \cdot S^0(\text{réactif})_j$

$$\Delta S_r^0 = S^0(\text{NH}_3) - \frac{1}{2} S^0(\text{N}_2) - \frac{3}{2} S^0(\text{H}_2) = 192,5 - \frac{191,7}{2} - \frac{3 \cdot 130,6}{2} = \underline{-99,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

La réaction de synthèse de l'ammoniac produit 1 mol de gaz  $\text{NH}_3$  à partir de  $1/2 + 3/2 = 2$  mol de gaz réactifs. La diminution du nombre de mol de gaz lors de la réaction implique nécessairement une diminution de l'entropie du système:  $\Delta S_r^0 < 0$ .

- d) Calculer la valeur de l'enthalpie libre molaire standard de la réaction de synthèse à 300 K et 500 °C. On postulera que les valeurs de  $\Delta H_r^0$  et  $\Delta S_r^0$  ne varient pratiquement pas entre ces deux températures. Que pouvez-vous dire de la spontanéité de la réaction ?

$$T = 300 \text{ K} \Rightarrow \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = -48,2 + 300 \cdot 99,3 \times 10^{-3} = \underline{-18,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction de formation de  $\text{NH}_3$  est spontanée à  $T = 300 \text{ K}$  ( $27^\circ\text{C}$ ).

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ K} \Rightarrow \Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = -48,2 + 773 \cdot 99,3 \times 10^{-3} \\ \Rightarrow \Delta G_r^0 = \underline{+28,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

La réaction de formation de  $\text{NH}_3$  n'est plus spontanée à  $T = 773 \text{ K}$  ( $500^\circ\text{C}$ ).

- e) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de décomposition de  $\text{NH}_3$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  à 500 °C et sous une pression de 5 bar.

Constante d'équilibre de la réaction de formation de  $\text{NH}_3$  à 773 K:

$$K_f = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-28,6 \times 10^3}{8,314 \cdot 773}\right) = 1,2 \times 10^{-2}$$

Constante d'équilibre de la réaction de décomposition de  $\text{NH}_3$ :

$$K_d = \exp\left(\frac{+\Delta G_r^0}{RT}\right) = \frac{1}{K_f} = \frac{1}{1,2 \times 10^{-2}} = \underline{85,6}$$

Les constantes d'équilibre en général, et  $K_f$  et  $K_d$  en particulier, ne dépendent pas de la pression.

- f) Dans quelles conditions de température et de pression devrait-on mener la réaction de synthèse de  $\text{NH}_3$  pour optimiser la fraction molaire de l'ammoniac dans le mélange réactionnel à l'équilibre ?

On a vu dans la partie (d) que la réaction était spontanée à basse température. En effet, comme  $\Delta H_r^0 < 0$  et  $\Delta S_r^0 < 0$ , l'enthalpie libre molaire standard de la réaction et  $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$  sera d'autant plus négative et donc  $K$  d'autant plus grande que la température est basse.

Cette constatation correspond également à la règle de Le Châtelier qui prédit que l'équilibre est défavorable à haute température pour une réaction exothermique. Par ailleurs, la réaction de synthèse de  $\text{NH}_3$  fait diminuer le nombre de mole de gaz de 2 à 1. Selon la règle de Le Châtelier, elle sera favorisée à haute pression.

Les conditions optimales du point de vue thermodynamique pour la synthèse de  $\text{NH}_3$  sont donc une basse température et une haute pression.

### **Problème 3** [ 22 / 50 points ]

Observerait-on une précipitation dans les solutions obtenues lors des mélanges suivants ?  
Si oui, quelle serait la masse du solide formé ?

- a) On ajoute à 85 mL d'eau pure 5 mL d'un électrolyte fort contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$  de concentration  $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 10 mL d'un autre électrolyte fort contenant des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  de même concentration.
- b) On mélange deux volumes identiques de solutions d'iodate de sodium  $\text{NaIO}_3$   $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  et de chlorure de baryum  $\text{BaCl}_2$   $10^{-5} \text{ M}$ .

**Données :** Les produits de solubilité de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  dans l'eau à  $T = 20^\circ\text{C}$  sont donnés respectivement par  $K_s = 10^{-16}$  et  $K_s = 1,58 \times 10^{-9}$ . Par simplification, on considérera toutes les solutions comme idéales, avec  $\gamma = 1$  pour les solutés.

a) Juste après le mélange, on aura:

$$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{init.}} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 5 / (85 + 5 + 10) = 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{init.}} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} = 2 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot 10 / (85 + 5 + 10) = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Réaction de précipitation:  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$

$$\text{Quotient réactionnel : } Q_{\text{init.}} = \frac{1}{a(\text{Zn}^{2+}) \cdot a(\text{OH}^-)^2} = \frac{1}{10^{-5} \cdot (2 \times 10^{-5})^2} = 2,5 \times 10^{14}$$

La constante d'équilibre de la réaction de précipitation  $K$  est donnée par l'inverse de la constante d'équilibre  $K_s$  de la réaction de dissolution de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  :  $K = 1/K_s = 10^{16}$

On observe que  $Q_{\text{init.}} < K$ . La réaction se déroule donc spontanément de la gauche vers la droite avec production d'un précipité.

A l'équilibre:  $K_s = [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 / (c^0)^3 = 10^{-16}$  (1)

Bilan de charges:  $2 \cdot [\text{Zn}^{2+}] = [\text{OH}^-]$  (2)

Par substitution de (2) dans (1):  $[\text{Zn}^{2+}] \cdot 4 [\text{Zn}^{2+}]^2 = 10^{-16} \cdot (c^0)^3$

$$[\text{Zn}^{2+}]^3 = \frac{1}{4} \cdot 10^{-16} \cdot (c^0)^3 \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq.}} = c^0 \cdot \sqrt[3]{2,5 \times 10^{-17}} = 2,9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) \text{ en sol.} = [\text{Zn}^{2+}]_{\text{éq.}} \cdot V_{\text{tot}} = 2,9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} = 2,9 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) \text{ init.} = c_1 \cdot V_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ L} = 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n(\text{Zn}^{2+}) \text{ précipité} = n(\text{Zn}^{2+}) \text{ init.} - n(\text{Zn}^{2+}) \text{ en sol.} = 10^{-6} - 2,9 \times 10^{-7} = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m\{\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})\} = n(\text{Zn}^{2+}) \text{ précipité} \cdot M\{\text{Zn}(\text{OH})_2\} = 7,1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot 99,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m\{\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})\} = \underline{\underline{7,1 \times 10^{-5} \text{ g}}}$$

b) Juste après le mélange, on aura:

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{init.}} = \frac{c_1 \cdot V_1}{2 \cdot V_1} = 10^{-5} \text{ M} / 2 = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{init.}} = \frac{c_2 \cdot V_1}{2 \cdot V_1} = 2 \times 10^{-4} \text{ M} / 2 = 10^{-4} \text{ M}$$



$$\text{Quotient réactionnel : } Q_{\text{init.}} = \frac{1}{a(\text{Ba}^{2+}) \cdot a(\text{IO}_3^-)^2} = \frac{1}{5 \times 10^{-6} \cdot (10^{-4})^2} = 2 \times 10^{13}$$

La constante d'équilibre de la réaction de précipitation K est donnée par l'inverse de la constante d'équilibre  $K_s$  de la réaction de dissolution de  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  :

$$K = 1/K_s = 1 / 1,58 \times 10^{-9} = 6,3 \times 10^8$$

On observe que  $Q_{\text{init.}} \gg K$ . La réaction de précipitation n'est pas spontanée et donc aucun précipité ne se formera dans ces conditions.

Autre méthode possible pour les parties a) et b)

Au lieu d'évaluer Q:

1. on calcule la concentration de  $\text{Zn}^{2+}$  à l'équilibre (concentration de saturation  $c_s$ )
2. on compare cette valeur avec la concentration initiale  $c_i$
3. si  $c_i < c_s$  : pas de précipitation; si  $c_i > c_s$  : précipitation de  $n = n_i - n_s$  mol .

**Fin de l'épreuve**