

TEST FACULTATIF Z

7 NOVEMBRE 2017

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 [12 / 36 points]

La combustion complète d'un mélange de butane C_4H_{10} et de butène C_4H_8 en présence d'un excès de dioxygène O_2 produit 8,80 g de dioxyde de carbone CO_2 et 4,14 g d'eau H_2O . Calculer la masse totale du mélange initial et les fractions molaires respectives $x(C_4H_{10})$ et $x(C_4H_8)$ des deux constituants dans ce mélange.

Le nombre de moles $n(C)$ de carbone présent dans le mélange est donné par :

$$n(C) = n(CO_2) = m(CO_2) / M(CO_2) = 8,80 \text{ g} / 44,01 \text{ g mol}^{-1} = 0,200 \text{ mol}$$

Le nombre de moles $n(H)$ d'hydrogène présent dans le mélange est donné par :

$$n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = m(H_2O) / M(H_2O) = 2 \cdot 4,14 \text{ g} / 18,02 \text{ g mol}^{-1} = 0,459 \text{ mol}$$

Soit $n(C_4H_{10})$ et $n(C_4H_8)$ le nombre de moles respectivement de butane et de butène dans le mélange. On aura:

$$(1) \quad n(C) = 4 \cdot n(C_4H_{10}) + 4 \cdot n(C_4H_8) = 0,200$$

$$(2) \quad n(H) = 10 \cdot n(C_4H_{10}) + 8 \cdot n(C_4H_8) = 0,459$$

De (1) on tire: $n(C_4H_{10}) = 0,050 - n(C_4H_8)$. Par substitution dans (2) :

$$0,500 - 10 \cdot n(C_4H_8) + 8 \cdot n(C_4H_8) = 0,500 - 2 \cdot n(C_4H_8) = 0,459$$

$$\Rightarrow n(C_4H_8) = \frac{0,500 - 0,459}{2} = \underline{0,0205 \text{ mol}}$$

$$\Rightarrow n(C_4H_{10}) = 0,050 - n(C_4H_8) = \underline{0,0295 \text{ mol}}$$

$$m(C_4H_8) = n(C_4H_8) \cdot M(C_4H_8) = 0,0205 \text{ mol} \cdot 56,12 \text{ g mol}^{-1} = \underline{1,150 \text{ g}}$$

$$m(C_4H_{10}) = n(C_4H_{10}) \cdot M(C_4H_{10}) = 0,0295 \text{ mol} \cdot 58,14 \text{ g mol}^{-1} = \underline{1,715 \text{ g}}$$

$$\Rightarrow \text{masse totale du mélange : } m_{\text{tot}} = 1,150 + 1,715 = \underline{\underline{2,866 \text{ g}}}.$$

Le nombre total de mole est $n_{\text{tot}} = 0,0205 + 0,0295 = 0,050 \text{ mol}$

Les fractions molaires des deux constituants sont donc finalement :

$$x(C_4H_{10}) = n(C_4H_{10}) / n_{\text{tot}} = 0,0295 / 0,050 = \underline{\underline{0,59}}$$

$$x(C_4H_8) = n(C_4H_8) / n_{\text{tot}} = 0,0205 / 0,050 = \underline{\underline{0,41}}.$$

Problème 2 [12 / 36 points]

On considère la réaction d'oxydo-réduction: $2 \text{CuBr}_2 (\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CuBr} (\text{s}) + \text{Br}_2 (\text{g})$

<u>Données</u> :	$T = 300 \text{ K}$	$\Delta H_f^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$	$S^0 [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$	
		$\text{CuBr}_2 (\text{s})$	$-138,78$	$125,8$
		$\text{CuBr} (\text{s})$	$-104,92$	$91,5$
		$\text{Br}_2 (\text{g})$	$30,68$	$245,1$

a) Ecrire l'expression littérale du quotient réactionnel Q .

$$Q = \frac{a(\text{CuBr})^2 \cdot a(\text{Br}_2)}{a(\text{CuBr}_2)^2} \quad \text{CuBr et CuBr}_2 \text{ sont des solides purs} \Rightarrow a(\text{CuBr}) = a(\text{CuBr}_2) = 1$$

$$\Rightarrow Q = \frac{1^2 \cdot P(\text{Br}_2) / P^0}{1^2} = \frac{P(\text{Br}_2)}{P^0}$$

b) Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre de la réaction à $T = 300 \text{ K}$ et sous une pression $P = 3,0 \text{ bar}$. Indication : Exprimer les fonctions d'états molaires standard par mole de Br_2 formé.

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

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{CuBr}) + \Delta H_f^0(\text{Br}_2) - 2 \cdot \Delta H_f^0(\text{CuBr}_2)$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot (-104,92) + 30,68 - 2 \cdot (-138,78) = \underline{+ 98,40 \text{ kJ mol}^{-1}} \text{ (de Br}_2 \text{ formé)}$$

$\Delta H_r^0 > 0 \Rightarrow$ la réaction est endothermique.

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

$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot S^0(\text{CuBr}) + S^0(\text{Br}_2) - 2 \cdot S^0(\text{CuBr}_2)$$

$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot (91,5) + 245,1 - 2 \cdot (125,8) = \underline{+ 176,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \text{ (de Br}_2 \text{ formé)}$$

Logiquement, $\Delta S_r^0 > 0$. Une mole de gaz supplémentaire est en effet produite par la réaction, alors que le nombre de moles de solide reste constante.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 98,40 - 300 \cdot 176,5 \times 10^{-3} = \underline{+ 45,45 \text{ kJ mol}^{-1}} \text{ (de Br}_2 \text{ formé)}$$

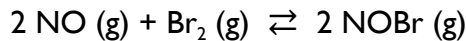
$\Delta G_r^0 > 0 \Rightarrow$ la réaction dans le sens de la décomposition de CuBr_2 n'est pas spontanée.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-45,45 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}\right) = \underline{\underline{1,22 \times 10^{-8}}}$$

La constante d'équilibre ne dépend pas de la pression. Sa valeur est donc la même sous une pression $P = 3 \text{ bar}$ que sous une pression standard $P = P^0 = 1 \text{ bar}$.

Problème 3 [12 / 36 points]

Le monoxyde d'azote NO réagit en présence de dibrome Br₂ selon l'équation :



On admet dans une enceinte fermée, préalablement vidée, un mélange des deux gaz, de sorte que la pression partielle de NO soit $P(\text{NO}) = 98,4 \text{ Torr}$ et celle de Br₂ $P(\text{Br}_2) = 41,3 \text{ Torr}$ à une température $T = 300 \text{ K}$. Après réaction et l'établissement d'un équilibre chimique, on mesure dans l'enceinte une pression totale $P_{\text{tot}} = 110,5 \text{ Torr}$ à la même température.

Calculer la constante d'équilibre de la réaction et son enthalpie libre molaire standard (exprimée pour 1 mole de NOBr).

En posant que la pression partielle du produit NOBr à l'équilibre est $P_{\text{éq}}(\text{NOBr}) = y$, on peut établir le tableau d'avancement suivant :

	NO	+	1/2 Br ₂	\rightleftharpoons	NOBr
P_i	98,4		41,3		0
ΔP	-y		-0,5 y		y
$P_{\text{éq}}$	98,4 - y		41,3 - 0,5 y		y

La pression totale à l'équilibre $P_{\text{tot}} = 98,4 - y + 41,3 - 0,5 y + y = 139,7 - 0,5 y$

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} = 110,5 \text{ Torr} = 139,7 \text{ Torr} - 0,5 y \Rightarrow y = 2 \cdot (139,7 - 110,5) = 58,4 \text{ Torr}$$

$$\Rightarrow P_{\text{éq}}(\text{NO}) = 98,4 - y = 40,0 \text{ Torr} = \frac{40 \cdot 1,01325}{760} = 5,33 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P_{\text{éq}}(\text{Br}_2) = 41,3 - 0,5 y = 12,1 \text{ Torr} = \frac{12,1 \cdot 1,01325}{760} = 1,61 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P_{\text{éq}}(\text{NOBr}) = y = 58,4 \text{ Torr} = \frac{58,4 \cdot 1,01325}{760} = 7,79 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

L'expression littérale du quotient réactionnel de la réaction (pour une mole de NOBr) s'écrit:

$$Q = \frac{P(\text{NOBr}) \cdot (P^0)^{1/2}}{P(\text{NO}) \cdot P(\text{Br}_2)^{1/2}} \Rightarrow \text{A l'équilibre : } K = \frac{7,79 \times 10^{-2} \cdot \sqrt{1}}{5,33 \times 10^{-2} \cdot \sqrt{1,61 \times 10^{-2}}}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{K = 11,52}}$$

$$\Rightarrow \Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K = -8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln(11,50) = 6,10 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\Delta G_r^0 = -6,10 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$