

TEST FACULTATIF T

3 NOVEMBRE 2014

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 [10 / 38 points]

La combustion complète dans l'air de 2,86 g d'un mélange de 1-butène (C_4H_8) et de butane (C_4H_{10}) produit 8,80 g de dioxyde de carbone CO_2 et 4,14 g d'eau H_2O .

Calculer les fractions molaires des deux hydrocarbures et leurs pourcentages en masse dans le mélange initial.

$$\text{Une masse } m(CO_2) \text{ représente } n(CO_2) = \frac{m(CO_2)}{M(CO_2)} = \frac{8.80 \text{ g}}{44.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.200 \text{ mol.}$$

$$\text{De même, } n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{4.14 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.230 \text{ mol.}$$

Le mélange initial contenait donc 0.200 mol de C et $0.230 \times 2 = 0.460$ mol de H.

Soit y le nombre de moles de C_4H_8 et z le nombre de moles de C_4H_{10} , on a :

$$(1) \quad 4y + 4z = 0.200$$

$$(2) \quad 8y + 10z = 0.460$$

En effectuant la combinaison linéaire des équations (2) - $2 \times (1)$, on obtient:

$$8y + 10z - 8y - 8z = 0.460 - 2 \cdot (0.200) \Rightarrow 2z = 0.060 \Rightarrow z = 0.030 \text{ mol}$$

$$(1) \Rightarrow y = \frac{0.200}{4} - z = 0.050 - 0.030 = 0.020 \text{ mol}$$

Le nombre de mole total dans le mélange est $n_{tot.} = y + z = 0.050$ mol.

D'où l'on tire les fractions molaires respectives:

$$x(C_4H_8) = \frac{y}{n_{tot.}} = \frac{0.020}{0.050} = \underline{0.4} \text{ et } x(C_4H_{10}) = 1 - 0.4 = \underline{0.6}.$$

Les masses de chacun des hydrocarbures sont:

$$m(C_4H_8) = y \cdot M(C_4H_8) = 0.020 \text{ mol} \cdot 56.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.12 \text{ g}$$

$$m(C_4H_{10}) = z \cdot M(C_4H_{10}) = 0.030 \text{ mol} \cdot 58.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.74 \text{ g}$$

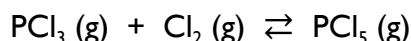
On vérifie que l'on a bien $m_{tot.} = 1.12 \text{ g} + 1.74 \text{ g} = 2.86 \text{ g} = m$ (mélange initial).

$$\text{Pourcentage en masse de 1-butène: } \frac{m(C_4H_8)}{m_{tot.}} = \frac{1.12}{2.86} = 0.39 = \underline{39\%}$$

$$\text{Pourcentage en masse de butane: } \frac{m(C_4H_{10})}{m_{tot.}} = \frac{1.74}{2.86} = 0.61 = \underline{61\%}.$$

Problème 2 [11 / 38 points]

On considère la réaction suivante :



Données :	Composé	ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	S° [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	(T = 298 K)
	PCl ₃ (g)	- 287,0	311,7	
	Cl ₂ (g)		223,0	
	PCl ₅ (g)	- 374,9	364,7	

- a) Calculer l'enthalpie molaire standard de la réaction à 25 °C. La production de PCl₅ (g) à partir de PCl₃ (g) et de dichlore gazeux est-elle endothermique ou exothermique ?

Application de la loi de Hess à l'enthalpie molaire standard de la réaction:

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

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ (\text{PCl}_5) - \Delta H_f^\circ (\text{PCl}_3) - \Delta H_f^\circ (\text{Cl}_2) = - 374,9 - (- 287,0) - 0 = \underline{- 87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

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

- b) Calculer l'entropie molaire standard de la réaction à 298 K et discuter son signe.

Application de la loi de Hess à l'entropie molaire standard de la réaction:

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

$$\Delta S_r^\circ = S^\circ (\text{PCl}_5) - S^\circ (\text{PCl}_3) - S^\circ (\text{Cl}_2) = 364,7 - 311,7 - 223,0 = \underline{- 170,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}.$$

$\Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow$ l'entropie diminue lors de la réaction. Cet effet était en effet attendu en raison du nombre de moles de gaz qui diminue de 2 à 1 lors du processus.

- c) Calculer l'enthalpie libre molaire standard de la réaction à T = 298 K. La réaction est-elle spontanée à cette température ?

A la température $T_1 = 298 \text{ K}$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -87,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-170,0) \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\circ = \underline{-37,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}. \quad \Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow \text{la réaction est spontanée à } T_1 = 298 \text{ K}.$$

c) Déterminez la constante d'équilibre K de la réaction réversible à 298 K.

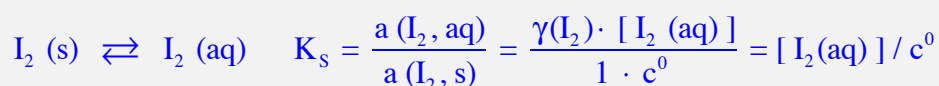
$$\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{37240}{8.314 \cdot 298}\right) = \underline{3.37 \cdot 10^6}.$$

Problème 3 [17 / 38 points]

La solubilité du diiode I_2 (s) dans l'eau pure à 25°C est $s = 0,330 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

- a) Déterminer la concentration $[I_2(\text{aq})]$ dans une solution saturée de diiode et la valeur numérique du produit de solubilité K_s de I_2 à 25°C. On admettra ici, comme par la suite, un coefficient d'activité $\gamma = 1$ pour tous les solutés.

Solubilité du diiode dans l'eau pure :



Dans la solution saturée, $0,330 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ de diiode est solubilisé, soit

$$[I_2(\text{aq})] = \frac{0,330 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}}{M(I_2)} = \frac{0,330 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}}{253,808 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \underline{1,300 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$\Rightarrow \underline{K_s = 1,300 \cdot 10^{-3}}$$

En présence d'ions iodure (I^-), le diiode en solution aqueuse réagit en produisant des ions triiodure (I_3^-) selon l'équation : $I_2(\text{aq}) + I^-(\text{aq}) \rightleftharpoons I_3^-(\text{aq})$.

A 25°C, la constante d'équilibre de la réaction est $K = 707$.

On dispose de 1 litre d'une solution aqueuse de iodure de potassium KI de concentration 10^{-2} M . On y dissout du diiode jusqu'à obtention d'une solution saturée en $I_2(\text{aq})$.

- b) Déterminer la concentration $[I_2(\text{aq})]$ dans ce dernier cas.

Solubilité du diiode dans la solution de KI :

L'équilibre $I_2(\text{s}) \rightleftharpoons I_2(\text{aq})$ est caractérisé par le même produit de solubilité que dans l'eau pure. En effet, les activités des ions I^- et K^+ n'apparaissent pas dans l'expression du produit de solubilité.

$$\Rightarrow K_s = [I_2, \text{aq}] / c^0 = 1,300 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow [I_2(\text{aq})] = 1,300 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} = \underline{1,300 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

c) Etablir la liste de toutes les espèces (ioniques et non-ioniques) en solution aqueuse.

On trouve en solution quatre espèces: $I_2(aq)$, $I^- (aq)$, $I_3^- (aq)$ et $K^+ (aq)$

d) Calculer la concentration molaire de chacune des espèces dans la solution saturée de $I_2(aq)$ dans l'iodure de potassium. Déterminer au préalable le nombre d'inconnues et établir le système d'équations qu'il est nécessaire de résoudre.

On doit déterminer la concentration des quatre espèces: $[I_2(aq)]$, $[I^- (aq)]$,

$[I_3^- (aq)]$ et $[K^+ (aq)]$. $[I_2(aq)] = 1.300 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ a déjà été calculée au point (b).

$[K^+] = 10^{-2} \text{ M}$ étant donné, il reste 2 inconnues: $[I^-]$ et $[I_3^-]$.

Le problème nécessite donc la résolution d'un système de 2 équations.

(1) Equilibre de la réaction:
$$K = \frac{[I_3^-] \cdot c^0}{[I_2, aq] \cdot [I^-]} = 707$$

(2) Electro-neutralité:
$$[I^-] + [I_3^-] = [K^+]$$

De (2), on tire: $[I^-] = [K^+] - [I_3^-]$. En substituant dans (1), on obtient:

$$\frac{[I_3^-] \cdot c^0}{[I_2(aq)] \cdot \{10^{-2} \text{ M} - [I^-]\}} = 707$$

En introduisant dans cette dernière expression la valeur de $[I_2(aq)] / c^0 = 1.3 \cdot 10^{-3}$,

on trouve:
$$\frac{[I_3^-]}{1.3 \cdot 10^{-3} \cdot \{10^{-2} \text{ M} - [I_3^-]\}} = 707 \Rightarrow [I_3^-] = \frac{707 \cdot 1.3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \text{ M}}{1 + 707 \cdot 1.3 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Rightarrow [I_3^-] = 4.79 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

$$[I^-] = [K^+] - [I_3^-] = 10^{-2} \text{ M} - 4.79 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 5.21 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

e) Déterminer la solubilité s' [$g \cdot l^{-1}$] du diiode dans la solution de KI à 25°C.

Une fois solubilisé dans l'eau le diiode se retrouve sous les deux formes $I_2(aq)$ et $I_3^-(aq)$.

La solubilité de $I_2(s)$ est donnée par $s' = [I_3^-] + [I_2(aq)] = 4.79 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 1.30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\Rightarrow s' = 6.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}, \text{ soit } 6.09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} \cdot 253.808 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{\underline{1.546 \text{ g} \cdot l^{-1}}}$$

On observe donc que le diiode est ~5 fois plus soluble dans la solution de KI que dans l'eau pure.