

CHIMIE 2

Interrogation écrite n° 2

Durée : 1h 30

Aucun document n'est autorisé. Seules les calculatrices de type Collège sont autorisées.

Les quatre exercices sont indépendants. Le barème indiqué est approximatif.

Données générales : On prendra $T_0 = 273 \text{ K}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

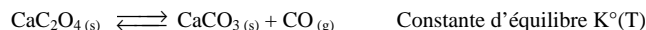
On considérera les mélanges gazeux comme des mélanges de gaz parfaits.

Constante molaire des gaz parfaits : $R = 8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice I : (6 points)

Pour étudier la décomposition de l'oxalate de calcium solide (CaC_2O_4) en carbonate de calcium (CaCO_3), on l'introduit dans un ballon dans lequel on a préalablement fait le vide.

A températures élevées, l'oxalate de calcium se dissocie selon la réaction équilibrée suivante :



Le tableau ci-dessous donne les pressions mesurées à l'équilibre à différentes températures :

T(K)	660	680	700	710
p (bar)	0,864	1,344	2,012	2,408

1) $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$ et $\text{CaCO}_3 (\text{s})$ sont non miscibles à l'état solide ; calculer la variance de cet équilibre. Qu'en déduisez-vous ?

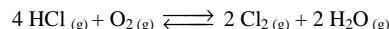
2) Tracer $\ln K^\circ(T)$ en fonction de $1/T$. Que peut-on en déduire sur l'évolution avec T de l'enthalpie de réaction dans cet intervalle de température ? Donner sa valeur.

3) Calculer, pour $T = 680 \text{ K}$, la constante d'équilibre $K^\circ(680)$, puis $\Delta_r G^\circ(680)$ et $\Delta_r S^\circ(680)$ (à 0,1 unité près) de la réaction de dissociation de $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$. Le calcul sera clairement expliqué.

4) Calculer la masse minimale d'oxalate de calcium qui doit être introduite dans un ballon de 300 mL, initialement sous vide, pour atteindre l'équilibre à 660 K? ($M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Exercice II : Etude de l'équilibre de Deacon (10 points)

Le chlorure d'hydrogène, HCl, est un sous-produit des réactions de chloration. Il peut être récupéré puis transformé en dichlore en utilisant l'équilibre de Deacon.



Données thermodynamiques :

Corps	HCl (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	Cl ₂ (g)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-92,31	0	-241,8	0
S_{298}° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	186,8	205,0	188,7	223,0

Les valeurs des pressions seront données à 1 Pa près. Les nombres de moles seront arrondis (selon les règles habituelles) au 3^{ème} chiffre après la virgule.

Les trois questions sont indépendantes.

On établira pour chaque expérience un tableau d'avancement de la réaction

1) Prévoir, en la justifiant, l'influence sur cet équilibre

- d'une augmentation de température à pression constante,
- d'une augmentation de pression à température constante.

2) Dans une première expérience, on place un mélange contenant 0,40 mol de HCl, 0,10 mol de O₂ et 0,40 mol de N₂ (gaz inerte) dans un **enceinte de volume variable**, maintenue à **pression constante** $P = 1 \text{ bar}$ et à la température T_1 . Déterminer, dans l'état d'équilibre final, le nombre de moles de chaque constituant, sachant que le rendement en dichlore est de 60%. En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T_1)$.

3) Dans une deuxième expérience, on introduit rapidement dans un récipient de **volume constant**, à la température de 350 K, 0,60 mol de chlorure d'hydrogène, 0,10 mol de dioxygène, 0,15 mol de dichlore et 0,20 mol d'eau. La pression totale obtenue est de $1,14 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. A cette température l'équilibre de Deacon ne s'établit que très lentement et on considérera qu'il n'intervient pas. On amène alors la température à 750 K. L'équilibre s'établit : la pression partielle du dioxygène vaut alors 3% de la pression totale.

a) Quelle est la variance du système à l'équilibre ?

b) Exprimer la pression finale à l'équilibre en fonction de la pression initiale, des températures et de toute autre grandeur que vous jugerez utile. Calculer, à l'équilibre, la pression totale, puis les pressions partielles des constituants (en Pa, à 1 Pa près). Déduire de cette expérience la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(750)$.

c) Calculer, en utilisant l'approximation d'Ellingham (on néglige alors $\Delta_r C_p$), une valeur approchée de cette constante $K^\circ(750)$ à partir des données thermodynamiques.

d) On ajoute à l'équilibre obtenu à 750 K 0,45 mol d'argon, gaz inerte. Quel est l'effet de cet ajout sur l'équilibre ? Justifier la réponse et calculer la pression totale.

Exercice III : (2,5 points)

Une usine produisant du zinc rejette un gaz épuré (E) à 298 K sous 1 bar dont la composition molaire est la suivante : 22% CO, 11% CO₂, 1% H₂, 66% N₂. Ce gaz est brûlé dans une chaudière. Tous les produits de la combustion sont gazeux.

Calculer la température maximale atteinte par l'ensemble des gaz en considérant la combustion totale, isobare, et adiabatique et en supposant que :

- dans le gaz épuré, seuls CO et H₂ sont combustibles,

- le dioxygène est apporté à 298 K sous 1 bar, en quantité stœchiométrique, par de l'air (composition molaire de l'air : 20% O₂, 80% N₂)

Données : Enthalpies standard molaires de combustion et capacités thermiques à pression constante

	CO _g	H _{2g}	CO _{2g}	H ₂ O _g	N _{2g}
$\Delta_c \bar{H}_{298}^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	- 284	- 242			
\bar{C}_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	28 + 0,005 T	27,7 + 0,003 T	44 - 0,020 T	30 + 0,010 T	28 + 0,004 T

Exercice IV : (3,5 points)

1) Soit une solution d'acide acétique CH₃COOH de concentration initiale $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

Calculer son pH et le coefficient de dissociation de l'acide dans ces conditions.

2) La solubilité de l'acétate d'argent dans l'eau est de 10,2 g.L⁻¹ à 25°C.

a) Quelle est la valeur de son produit de solubilité ?

b) Quel sera l'effet de l'acidité du milieu aqueux sur la solubilité de l'acétate d'argent ?

c) Donner l'expression de la solubilité de l'acétate d'argent en fonction de la concentration en H₃O⁺ de la solution aqueuse, de la constante d'acidité de l'acide acétique et du produit de solubilité de l'acétate d'argent.

Données : CH₃COOAg = 166,9 g.mol⁻¹

Constante d'acidité de l'acide acétique : $K_A = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

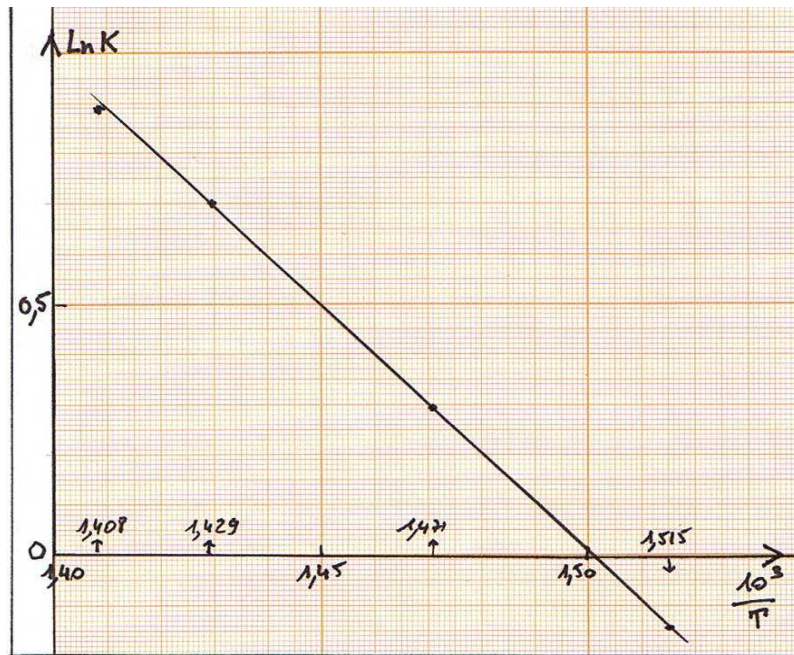
Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Exercice I (6 pts)

1) $v = (3 - 1) + 2 - 3 = 1$. Pression et températures sont liées

2) $K^\circ(T) = (p_{CO}/p^\circ)$ avec p en bar.

T(K)	660	680	700	710
p (bar)	0,864	1,344	2,012	2,408
1/T	0,001515	0,001471	0,001429	0,001408
ln p	-0,146	0,296	0,699	0,879



Tracé linéaire: donc $\Delta_r H^\circ$ constant dans le domaine de température étudié.

Loi de Van't Hoff valide.

$$\Delta_r H^\circ = 9600 \times 8,314 = 79814 \text{ J.mol}^{-1} = \mathbf{78,4 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

3) $\Delta G_{680}^\circ = -RT \ln K^\circ(T)$ $K^\circ(T) = \mathbf{1,344}$ (lecture directe sur le tableau)

$$\Delta G_{680}^\circ = -8,314 \times 680 \times \ln(1,344) = -1671,5 \text{ J.mol}^{-1} = \mathbf{-1,67 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\Delta H^\circ - 680 \Delta S_{680}^\circ = \Delta G_{680}^\circ \quad \Delta S_{680}^\circ = \mathbf{117,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$
 (écart possible)

4) $n_{\min} = pV/RT = 0,864 \cdot 10^5 \times 300 \cdot 10^{-6} / (8,314 \times 660) = \mathbf{0,00473 \text{ mol}}$
 $m_{\min} = \mathbf{0,605 \text{ g}}$

Exercice II (10 pts)

1) Calcul de $\Delta_r H_{298}^\circ = \mathbf{-114,36 \text{ kJ.mol}^{-1}}$

$\Delta_r H < 0$, donc si **T augmente**, déplacement dans le sens **indirect**.

$\Delta v_{\text{gaz}} < 0$, donc si **p augmente**, la réaction va dans le sens d'une diminution de p à T et V constants, donc d'une diminution du nombre de mol de gaz, donc dans le sens **direct**.

2)

	4 HCl	+	O ₂	\rightleftharpoons	2 Cl ₂	+	2 H ₂ O	Inerte	Total gaz
EI n _i	0,4		0,1		0		0	0,4	0,9
EF n _i	0,4 - 4 × 0,06 = 0,16		1 - 0,06 = 0,04		2 × 0,06 = 0,12		2 × 0,06 = 0,12	0,4	0,84
EF x _i	$\frac{0,16}{0,84} = 0,190$		$\frac{0,04}{0,84} = 0,0476$		$\frac{0,12}{0,84} = 0,143$		$\frac{0,12}{0,84} = 0,143$		
EF p _i	$\frac{0,16}{0,84} p_t$		$\frac{0,04}{0,84} p_t$		$\frac{0,12}{0,84} p_t$		$\frac{0,12}{0,84} p_t$	$\frac{0,4}{0,84} p_t$	P _t = 1 bar

$$D'où K^\circ(T_1) = \frac{p_{Cl_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}} \cdot p^\circ$$

$$K^\circ(T_1) = \frac{x_{Cl_2}^2 \cdot x_{H_2O}^2}{x_{HCl}^4 \cdot x_{O_2}} \frac{p^\circ}{p_t} = \mathbf{6,64}$$

3) a) $v = 4 - 1 - 0 + 2 - 1 = 4$

b) Soit ξ l'avancement de la réaction à l'équilibre (état final)

	4 HCl	+	O ₂	\rightleftharpoons	2 Cl ₂	+	2 H ₂ O	Total gaz
EI n _i	0,6		0,1		0,15		0,20	1,05
EI p _i								$P_{t(\text{ini})} = 1,05 \frac{RT_{\text{ini}}}{V}$
EF n _i	0,6 - 4 × ξ		0,1 - ξ		0,15 + 2 × ξ		0,2 + 2 × ξ	1,05 - ξ
EF x _i	$\frac{0,6 - 4\xi}{1,05 - \xi}$		$\frac{0,1 - \xi}{1,05 - \xi} = \mathbf{0,03}$		$\frac{0,15 + 2\xi}{1,05 - \xi}$		$\frac{0,2 + 2\xi}{1,05 - \xi}$	1
EF p _i	0,3228 p _t		$\frac{0,1 - \xi}{1,05 - \xi} p_t = \mathbf{0,03 p_t}$		0,2983 p _t		0,3493 p _t	$P_{t(\text{fin})} = (1,05 - \xi) \frac{RT_{\text{fin}}}{V}$

De la colonne relative à O₂, on tire $\frac{0,1 - \xi}{1,05 - \xi} = 0,03$ soit $\xi = \mathbf{0,071 \text{ mol}}$

Le nombre de moles total de la phase gazeuse a changé, la pression totale a donc changé à V constant. De plus le remplissage initial et la mesure de la pression initiale ont été faits à une température différente de la température finale.

La pression totale dans l'état final s'exprime par :

$$P_{t(\text{fin})} = P_{t(\text{ini})} \frac{T_{\text{fin}}}{T_{\text{ini}}} \times \frac{n_{t(\text{fin})}}{n_{t(\text{ini})}} = P_{t(\text{ini})} \times \frac{T_{\text{fin}}}{T_{\text{ini}}} \times \frac{1,05 - \xi}{1,05} = 1,15 \cdot 10^5 \times \frac{750}{350} \times \frac{1,05 - 0,071}{1,05}$$

$$= \mathbf{227767 \text{ Pa}}$$

$$P_{O_2} = \mathbf{6833 \text{ Pa}} \quad P_{HCl} = \mathbf{73523 \text{ Pa}} \quad P_{Cl_2} = \mathbf{67942 \text{ Pa}} \quad P_{H_2O} = \mathbf{79559 \text{ Pa}}$$

$$K_{750}^\circ = \mathbf{14,6}$$

c) Calcul théorique de $K^\circ(750)$: $K^\circ(750) = \exp(-\Delta_r G_{750}^\circ / 750T)$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -114,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \Delta_r H_{750}^\circ$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = -128,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \approx \Delta_r S_{750}^\circ$$

$$\Delta_r G_{750}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - 750 \Delta_r S_{298}^\circ = -17760 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{750}^\circ = 17,25 \text{ (assez proche)}$$

$$\text{(Si } \Delta_r S_{298}^\circ \text{ arrondie à } -129 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{, } \Delta_r G_{750}^\circ = -17610 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{, } K_{750}^\circ = 16,8)$$

d) T et V constants, p_i des réactants constantes, pas d'influence sur l'équilibre, mais variation de la pression totale (ajout de p_{Ar}) $p_t = 332461 \text{ Pa}$

Exercice III (2,5 pts)

Pour 1 mol de mélange : 0,01 mol de H_2 et 0,22 mol de $CO \Rightarrow$ 0,01 mol de H_2O et 0,22 mol de CO_2 (+ 0,11 au départ) soit 0,33 mol de CO_2 dans l'état final. Nombre de O_2 nécessaires : $0,5 (0,01 + 0,22) = 0,115$ qui disparaissent, mais $4 (0,115) \text{ mol de } N_2 = 0,46 \text{ mol de } N_2$ en plus de 0,66 mol de N_2 déjà présente dans le mélange initial soit 1,12 mol de N_2 dans l'état final.

On envisage deux étapes : combustions de CO et H_2 à 298 K, puis échauffement du système final (produits de la combustion + non réactifs initiaux + diazote inerte) de 298 K à T_f .

Pour 1 mol de mélange:

$$\begin{aligned} \Delta H = 0 &= 0,01 \times \Delta_c H_{298}(H_2) + 0,22 \times \Delta_c H_{298}(CO) + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(\text{final})} dT \\ &= -0,01 \times 242000 - 0,22 \times 284000 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(\text{final})} dT = 0 \\ &= -64900 + \int_{298}^{T_f} \sum C_{p(\text{final})} dT \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -64900 + \int_{298}^{T_f} [0,01(30 + 0,010T) + 0,33(44 - 0,020T) + 1,12(28 + 0,004T)] dT \\ \sum C_{p(\text{final})} &= 46,18 - 2,02 \cdot 10^{-3} T \quad (\times 100 \text{ pour } 100 \text{ mol}) \end{aligned}$$

$$\Delta H = -1,01 \cdot 10^{-3} T_f^2 + 46,18 T_f - 78572 = 0$$

d'où $T_f = 1770 \text{ K}$ (autre solution à 43950 K!)

Exercice IV (3,5 pts)

1) Méthode générale : On envisage les 2 équilibres: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \quad K_A$
 $2 H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+ \quad K_e$

Soit $x = [H_3O^+]$

$$C_0 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-]$$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \Leftrightarrow [OH^-] = K_e / x$$

$$[H_3O^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \Leftrightarrow [CH_3COO^-] = [H_3O^+] - [OH^-] = x - (K_e / x)$$

$$K_A = [H_3O^+] [CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = x \cdot (x - K_e / x) / (C_0 - x + K_e / x)$$

Dans l'hypothèse où $[OH^-]$ est négligeable devant $[H_3O^+]$ soit $K_e / x \ll x$

$$K_A = x^2 / (C_0 - x)$$

La solution étant peu diluée, on peut supposer $x \ll C_0$. Alors, $x = (K_A \cdot C_0)^{1/2} = 4,18 \cdot 10^{-4}$

$K_e / x = 2,39 \cdot 10^{-11} \ll x$ Hypothèse $K_e / x \ll x$ ($[OH^-]$ négligeable) valable.

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log x = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{2} \log C_0 = 1/2 (4,757 + 2) \quad pH = 3,38$$

Mais $x / C_0 = 0,0418$; donc l'hypothèse $x \ll C_0$ est plus ou moins valable.

Si on résout l'équation : $K_A = x^2 / (C_0 - x) \Leftrightarrow x^2 + K_A x + K_A C_0 = 0$, on trouve $x = 4,27 \cdot 10^{-4}$ et $pH = 3,37$ (valeur peu différente)

Coefficient de dissociation: $\alpha = x / C_0 = 0,0427$ soit 4,27 % ou 4,18%

2) a) $s_0 = 0,0611 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_s = [CH_3COO^-] \cdot [Ag^+] / C_0^2 = 0,0611^2 = 3,73 \cdot 10^{-3}$$

($C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'où la nécessité d'exprimer les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le calcul de K_s).

b) Lors de la dissolution, l'ion acétate, base faible, réagit sur l'eau (ou les protons apportés par un acide fort pour obtenir un milieu acide) pour former l'acide acétique, acide faible, tout en respectant K_A . Donc si l'acidité du milieu augmente, (ou si le pH diminue), la concentration en acétate va diminuer et la solubilité s de l'acétate d'argent va augmenter.

$$c) s = [Ag^+] = [CH_3COO^-] + [CH_3COOH]$$

Le produit de solubilité K_s et la constante d'acidité K_A doivent être respectées, d'où:

$$s = [Ag^+] = \frac{K_s}{[Ag^+]} + \frac{K_s \cdot [H_3O^+]}{[Ag^+] \cdot K_A}$$

$$[Ag^+]^2 = K_s + \frac{K_s}{K_A} [H_3O^+] \quad \text{d'où} \quad s = \sqrt{K_s \cdot \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A} \right)}$$