

## CHIMIE 2

### Interrogation écrite n° 2

Durée : 1,5 heure

Tout document est interdit. Seules sont autorisées les calculatrices de type Collège ou TI30.

Le barème indiqué est approximatif.

#### Données générales :

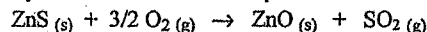
Les gaz seront supposés parfaits.  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 8,31 \cdot 10^{-2} \text{ bar.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

CNTP :  $p_0 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ,  $V_0 = 22,414 \text{ L mol}^{-1}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$

Pression standard (de référence) :  $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$

#### I. Grillage de la blende. (3,5 points)

Cette opération consiste à brûler la blende, variété naturelle de sulfure de zinc ZnS, dans l'air pour la transformer en oxyde de zinc ZnO suivant l'équation :



Cette réaction se fait à 1350 K. On veut déterminer si elle peut être auto-entretenu, c'est-à-dire si la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante (298 K) à la température (1350 K) où elle se produit.

1-A l'aide des données thermodynamiques ci-dessous, calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ_{1350}$  de cette réaction de grillage à 1350 K. L'influence des capacités calorifiques, indépendantes de la température dans le domaine de température envisagé, ne sera pas négligée dans le calcul.

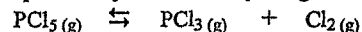
2-On suppose que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. A quelle température serait porté, en l'absence de pertes thermiques, un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la quantité de chaleur dégagée lors du grillage à 1350 K de ZnS dans les conditions de pression standard? Conclure sur la possibilité du caractère auto-entretenu de la réaction.

Données : Composition de l'air : 1 mole de  $\text{O}_2$  pour 4 moles de  $\text{N}_2$

Corps (état physique)	$\Delta_r H^\circ_{298}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$C_p$ 298 (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$\text{O}_2$ (g)	0	34,2
$\text{ZnO}$ (s)	-348,0	51,6
$\text{ZnS}$ (s)	-202,9	58,1
$\text{SO}_2$ (g)	-296,9	51,1
$\text{N}_2$ (g)	0	30,6

#### II. Dissociation de $\text{PCl}_5$ . (6 points)

Le pentachlorure de phosphore  $\text{PCl}_5$  se dissocie en phase gazeuse selon la réaction :



A 280°C, la densité par rapport à l'air du mélange gazeux à l'équilibre, obtenu par la décomposition de  $\text{PCl}_5$  seul au départ est de 3,83 si la pression totale est de 1 bar.

- Calculer les valeurs du coefficient de dissociation de  $\text{PCl}_5$  et de la constante de l'équilibre.
- Calculer la nouvelle valeur du coefficient de dissociation sous la pression de 3 bar.
- Quelle est la composition, en fractions molaires, du mélange gazeux obtenu à l'équilibre quand on chauffe sous la pression constante de 1 bar et à 280°C un mélange composé initialement de 0,5 mole de  $\text{PCl}_5$  et de 0,5 mole de  $\text{PCl}_3$ .

Données : Masses molaires (en g.mol<sup>-1</sup>) :  $\text{PCl}_5 = 208,2$     $\text{PCl}_3 = 137,3$     $\text{Cl}_2 = 70,9$   
La masse molaire de l'air sera prise égale à 29 g.mol<sup>-1</sup>

#### III. Décomposition de $\text{BaO}_2$ . (4,5 points)

On considère l'équilibre :  $2 \text{BaO}_2 \text{ (s)} \rightleftharpoons 2 \text{BaO (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$

Selon la température, la pression d'oxygène qui s'établit à l'équilibre au-dessus des mélanges des deux oxydes de baryum est de 0,186 bar à 737°C et 1,22 bar à 853°C.

- Quelle est la variance de cet équilibre ? Que peut-on en conclure ?
- Quelle est l'enthalpie (constante dans l'intervalle de température étudié) de cette réaction ?

3) Dans un récipient de d'air, indilatable, de volume égal à 2,24 L, on introduit 9 g de  $\text{BaO}$ . Quelle est la masse de  $\text{BaO}$  à l'équilibre à 737°C ?

Que se passerait-il alors si on introduisait dans le récipient, de l'oxygène ? du  $\text{BaO}$  ?

Données : Masses atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>) :  $\text{Ba} = 137,3$     $\text{O} = 16,0$

#### IV. Solubilité du chlorure d'aluminium en solution aqueuse. (6 points)

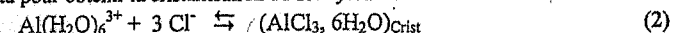
Le chlorure d'aluminium est très employé dans le traitement des eaux usées. Ce produit est un flocculant, l'ion aluminium se fixe sur les particules en suspension et leur permet de se réunir en amas, appelé floccs, qui tombent au fond du bassin et sont retirés mécaniquement.

Ce sel est obtenu sous forme solide à l'issue de deux étapes :

- attaque acide (ici par HCl) de la gibbsite, produit intermédiaire de la fabrication de l'aluminium,

selon la réaction :  $\text{Al(OH)}_3 \text{ (Gibbsite)} + 3 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3 \text{Cl}^-$  (1)

- évaporation de l'eau pour obtenir la cristallisation du sel hydraté :

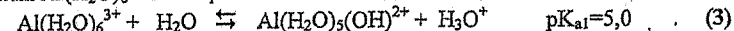


Une filtration permet alors de séparer le solide qui est séché puis mis en sac et le liquide, appelé eaux-mères, qui est recyclé.

##### 1) Fabrication du chlorure d'aluminium :

1.a) pH des solutions d'ion aluminium :

L'ion aluminium  $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  se comporte lui-même comme un acide, suivant la réaction :



L'ion aluminium  $\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  est-il un acide fort ou faible ?

On considère une solution de chlorure d'aluminium de concentration totale 1,00 mol.L<sup>-1</sup> en ion aluminium : quel est son pH ? A ce pH, sous quelle forme, très majoritaire, se trouve l'aluminium ?

1.b) Concentration par évaporation des eaux-mères :

L'eau de la solution précédente est évaporée jusqu'à obtenir la cristallisation de la quasi-totalité du chlorure d'aluminium.

Le produit de solubilité du chlorure d'aluminium  $K_s = [\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}][\text{Cl}^-]^3 = 10^{-1,8}$  (cf (2))

On étudie les conditions de concentrations en début de précipitation. On distingue deux cas :

- Cas d'une solution stœchiométrique : une telle solution est obtenue lorsque la quantité d'acide chlorhydrique utilisée lors de l'attaque correspond exactement à la stœchiométrie de l'équation (1). Montrer que, dans ce cas, les concentrations en ions aluminium et chlorure dans les eaux-mères suivent la relation :  $3 [\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}] = [\text{Cl}^-]$  puis calculer la concentration en aluminium atteinte par évaporation dans les eaux-mères, lorsque commence la précipitation du chlorure.

- Cas d'une solution sur-acidifiée : on ajoute lors de l'attaque le double de la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire. Donner la nouvelle relation entre  $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}]$  et  $[\text{Cl}^-]$  et calculer de même la concentration en aluminium dans les eaux-mères en début de précipitation.

##### 2) Utilisation du chlorure d'aluminium.

Pour éliminer les particules en suspension, on ajoute à l'eau usée une solution diluée de chlorure d'aluminium.

Pour cela, un technicien prépare 10 m<sup>3</sup> d'une solution de chlorure d'aluminium à 1,00.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Il introduit 10 moles de chlorure d'aluminium hexahydraté solide dans le volume d'eau nécessaire. Sans effectuer de calcul, peut-on dire si la dissolution du chlorure d'aluminium solide est totale ?

Pour vérifier cette hypothèse, faire le raisonnement suivant :

- Considérer que la dissolution est totale
- Calculer dans ce cas le pH de la solution
- Donner la liste des ions en solution et la concentration de chaque espèce (on fera directement un calcul numérique)
- Comparer l'expression adéquate au produit de solubilité (idem)
- Conclure.

Formulaire : Acide fort :  $\text{pH} = -\log C_0$

Acide faible :  $\text{pH} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0$

Base forte :  $\text{pOH} = -\log C_0$

Base faible :  $\text{pOH} = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_0$

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^2$

I 1°  $\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ \text{ZnO} + \Delta_f H_{298}^\circ \text{SO}_2 - \Delta_f H_{298}^\circ \text{ZnS} - \frac{3}{2} \Delta_f H_{298}^\circ \text{O}_2$   
 $= -442 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (0,5)

$\Delta_r H_{1350}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{1350} \Delta_r C_p dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_p (1350 - 298)$

$\Delta_r C_p = C_p \text{ZnO} + C_p \text{SO}_2 - C_p \text{ZnS} - \frac{3}{2} C_p \text{O}_2 = -67 \text{ J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{1350}^\circ = -442 - 67 \cdot 10^{-3} (1350 - 298) = -449 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (1)

2° Absence de jets thermiques  $\Rightarrow$  adiabatique  $\Rightarrow Q_p = \Sigma \Delta H = 0$

$\Sigma \Delta H = \Delta_r H_{1350}^\circ + \int_{298}^T \Sigma C_p dauffer dT = 0$

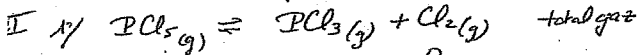
A chauffer: 1 mol ZnS +  $\frac{3}{2}$  mol O<sub>2</sub> +  $4 \cdot \frac{3}{2}$  mol de N<sub>2</sub> (6 mol N<sub>2</sub>)

$\Sigma C_p = C_p \text{ZnS} + \frac{3}{2} C_p \text{O}_2 + 6 C_p \text{N}_2 = 293 \text{ J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_{1350}^\circ + \Sigma C_p \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta T = \frac{449000 - 15320}{293} = 1532 \text{ K}$  (1,5)

$\Rightarrow T \text{ atteinte} = 298 + 1532 = 1830 \text{ K} > 1350 \text{ K}$  (0,5)

$\Rightarrow$  réaction peut être auto-entretenu.



EI n<sub>i</sub>: 1 0 0 1+α

EF  $\begin{cases} m_i: 1-\alpha & \alpha & \alpha & 1+\alpha \\ x_i: \frac{1-\alpha}{1+\alpha} & \frac{\alpha}{1+\alpha} & \frac{\alpha}{1+\alpha} & 1 \\ p_i: \frac{1-\alpha}{1+\alpha} p & \frac{\alpha}{1+\alpha} p & \frac{\alpha}{1+\alpha} p & p \end{cases}$  (1)

$d = \Sigma x_i d_i = \frac{\Sigma x_i M_i}{29} = \frac{1-\alpha \cdot 208,2 + \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot 137,3 + \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot 70,9}{29}$   
 $= \frac{208,2}{29(1+\alpha)} = 3,83 \Rightarrow \alpha = 0,874$  sous 1 bar (1)

$K = \frac{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{PCl}_5}} = \frac{\frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^2} \left(\frac{p}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \frac{p}{1+\alpha}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p_0} = 3,25 \frac{p}{p_0} = 3,25$  (1)

$\Delta_r H = -R \frac{\Delta \ln K}{\Delta \frac{1}{T}} = R \frac{\ln \frac{K_1}{K_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = -8,314 \frac{\ln \frac{9186}{1,22}}{\frac{1}{1010} - \frac{1}{1126}} = -153,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (1,5)

3°  $n_{\text{BaO}_2} \text{ introduit} = \frac{3}{169,3} = 0,0532 \text{ mol}$

Pour créer la pression d'équilibre à 737°C soit  $p_{\text{O}_2} = 0,186 \text{ bar}$  il faut:  $n_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2} V}{RT} = \frac{0,186 \times 224}{0,0831 \times 1010} = 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow$  il y a assez de BaO<sub>2</sub>, il s'est formé  $n_{\text{BaO}} = 2 n_{\text{O}_2}$   
 soit  $2 \times 4,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de BaO  $\Rightarrow m_{\text{BaO}} = 1,52 \text{ g}$  (1)

(Il reste  $0,0532 - 9,92 \cdot 10^{-3} = 0,0433 \text{ mol}$  de BaO<sub>2</sub> soit 7,32g)  
 Si on ajoute O<sub>2</sub> à V constant  $p_{\text{O}_2} \uparrow$  donc il se reformera du BaO<sub>2</sub> pour consommer O<sub>2</sub> et ramener  $p_{\text{O}_2}$  à 0,186 bar (déplacement à gauche) (0,5)  
 Si on ajoute BaO, il ne se passera rien. (0,5)

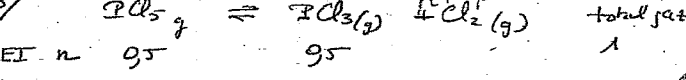
IV 1/a) Acide faible ( $K_a = 10^{-5}$ ) (0,25)

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_0 = \frac{2,5}{2} - \frac{1}{2} \log 10^{-3} = 3,5$   
 $\Rightarrow$  la forme acide est majoritaire soit  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  (0,5)

b) Au cours de l'évaporation, on élimine seulement de l'eau, le rapport des concentrations ioniques est maintenu constant.  $\Rightarrow [\text{Cl}^-] = 3 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$   
 mais ces 2 concentrations augmentent et à un moment elles vérifient la valeur de  $K_3$  et il y a début de précipitation:  
 $K_3 = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] [\text{Cl}^-]^3 = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] \times 3^3 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^3 = 10^{-18}$

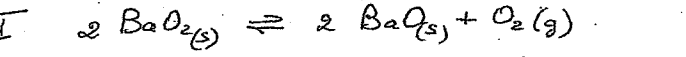
soit  $K = K_p$  (avec les p. exprimées en bar)  
 2° T et constante  $\Rightarrow K_f$  garde la même valeur /  $K_p$  car, peu de réactants et de T)

$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = 3,25 \Rightarrow \alpha^2 = 0,52 \Rightarrow \alpha = 0,721$  sous 3 bar (1)



EI n: 95 95 1  
 EF  $\begin{cases} m: 95-y & 95+y & y & 1+y \\ p: \frac{95-y}{1+y} p & \frac{95+y}{1+y} p & \frac{y}{1+y} p & p \end{cases}$  (1)

$K = 3,25 = \frac{(\frac{95+y}{1+y})^2 \frac{y}{1+y}}{\frac{95-y}{1+y} \frac{95+y}{1+y}} = \frac{y(95+y)}{(1+y)(95-y)}$   
 $\Rightarrow 4,25y^2 + 2,125y - 3,625 = 0 \Rightarrow y = 0,417$  à insérer dans le tableau  
 $x_{\text{PCl}_5} = 0,058 \quad x_{\text{PCl}_3} = 0,647 \quad x_{\text{Cl}_2} = 0,294$  (3x)



1°  $\nu = N + r - r' + m - q = 3 - 1 - 0 + 2 - 3 = 1$   
 $\Rightarrow$  si 1 paramètre (p ou T) est fixé, l'autre l'est aussi (p qui est aussi  $p_{\text{O}_2}$ )  $\Rightarrow$  il existe une relation entre T et p. ( $C_{\text{O}_2}$   $K = p_{\text{O}_2} = p$ ) (1)

2°  $K = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_0} = K_f = K = p_{\text{O}_2}$  (en bar)

à 737°C soit  $T_1 = 1010 \text{ K} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = 9,901 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad K_1 = 0,18$   
 à 853°C  $T_2 = 1126 \text{ K} \Rightarrow \frac{1}{T_2} = 8,881 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad K_2 = 1,22$

$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta_r H}{RT^2} \Rightarrow \Delta_r H = -R T^2 \frac{d \ln K}{dT}$  (0,5)

$\Rightarrow K_3 = 27 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^4 = 63,1 \Rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] = 1,236 \text{ mol.L}^{-1}$  (1)

Si la solution a été neutralisée, ou a introduit 6 g d'HCl, soit 6 Cl<sup>-</sup> par mol de fibrite et donc de  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$   
 On a donc  $[\text{Cl}^-] = 6 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$

A la précipitation du chlorure on aura:  
 $K_3 = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] \cdot 6^3 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^3 = 216 [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]^4 = 63,1$   
 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{63,1}{216}} = 0,735 \text{ mol.L}^{-1}$  (1)

(La précipitation commença pour une concentration plus faible, effet d'ion commun, Cl<sup>-</sup> est en plus grande concentration)

2° La concentration ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) était beaucoup plus faible que les concentrations déterminées à la 1<sup>ère</sup> question, on peut dire que tout va se dissoudre. (0,5)

On suppose que tout le chlorure est dissous  $\Rightarrow C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log C_0 = \frac{5}{2} - \frac{1}{2} \log 10^{-3} = 4$  proche de  $\text{p}K_a$   
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  (0,5) les acides et bases conjuguées coexistent

$[\text{Cl}^-] = 3 C_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $\Rightarrow$  on a  $[\text{H}_3\text{O}^+], [\text{Cl}^-], [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}], [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}^{2+}], \text{OH}^-$  et négligeable

$K_a = \frac{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}^{2+}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]} = 10^{-5}$  or  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$

$\Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{A}]} = \frac{1}{10} \quad C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] + \frac{1}{10} [\text{HA}] = \frac{11}{10} [\text{HA}]$   
 $[\text{HA}] = \frac{10}{11} C_0$  et  $[\text{A}^-] = \frac{1}{11} C_0$  (2x 0,5)

On calcule le produit  $[\text{A}^-] [\text{Cl}^-]^3$  que l'on compare à  $K_3$   
 $\frac{10}{11} C_0 \times (3 C_0)^3 = \frac{270}{11} C_0^4 = 2,45 \cdot 10^{-8} \ll K_3 = 63$

$\Rightarrow$  la dissolution est totale. (1)