

CHIMIE 2

Interrogation écrite n° 2

Durée : 1,5 heure

Aucun document n'est autorisé. Seules les calculatrices de type TI 30 sont autorisées.

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

Données générales :

On considérera les mélanges gazeux comme des mélanges de gaz parfaits. 1 bar = 750 Torr

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

Composition de l'air : 1 mole de O_2 pour 4 moles de N_2

Exercice 1 : Equilibre homogène en phase gazeuse (6 points)

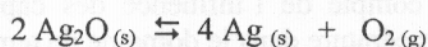
Le bromure de nitrosyle NOBr gazeux n'est pas stable et se dissocie partiellement selon la réaction : $2 \text{NOBr}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Br}_{2(g)}$ On étudie cet équilibre à 25°C .

On part de NOBr seul. Lorsque l'équilibre est établi, la pression totale est $p_1 = 0,250 \text{ bar}$ et le degré de dissociation (déterminé par la méthode des densités) α_1 est égal à 0,34.

- 1) Quelle est la variance de l'équilibre lorsqu'on part de NOBr seul. Retrouver le résultat en utilisant l'expression de la constante d'équilibre K_p .
- 2) Exprimer cette constante d'équilibre K_p en fonction de α_1 et p_1 . Calculer cette constante et les trois pressions partielles à 25°C .
- 3) Quelle devrait être la valeur p_2 de la pression totale pour obtenir un degré de dissociation α_2 égal à 0,50. Conclusion ?
- 4) L'équilibre étant réalisé à $p_1 = 0,250 \text{ bar}$, on ajoute, à volume constant et à 25°C , une pression de NO égale à 0,100 bar. On note, à l'équilibre, une nouvelle pression totale $p_3 = 0,331 \text{ bar}$. Justifier qualitativement ce qui se passe, puis déterminer la pression partielle de chacun des constituants.

Exercice 2 : Equilibre hétérogène (7 points)

Soit l'équilibre :



- 1) Quelle est la variance de cet équilibre ?
- 2) On a mesuré la pression d'oxygène à l'équilibre au-dessus du mélange des deux solides à plusieurs températures. On a obtenu les valeurs suivantes :

θ ($^\circ\text{C}$)	25	98	173
Pression (Torr)	0,121	15,49	433,28

En supposant $\Delta_r H^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$ indépendants de la température dans le domaine étudié, ce qui peut être rapidement vérifié graphiquement, calculer $\Delta_r H^\circ_T$ et $\Delta_r S^\circ_T$ pour cette réaction.

Ces valeurs sont-elles en accord avec les valeurs calculées à partir des données fournies en fin d'exercice (enthalpies standard de formation et entropies standard absolues à 25°C) ?

- 3) Calculer, en $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, en utilisant une donnée expérimentale, l'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G_{298}^0$ de $\text{Ag}_2\text{O}_{(s)}$.
- 4) On introduit dans un récipient de volume V égal à 2 L initialement vide, 10^{-2} mole de Ag_2O . Le récipient est porté à 98°C . Décrire l'état du système à l'équilibre (pression et nombres de mole des solides présents).
- 5) On augmente progressivement le volume du récipient jusqu'à 15 L, la température restant constante et égale à 98°C . Décrire l'évolution du système et représenter de façon aussi précise que possible l'évolution de la pression p_{O_2} en fonction du volume V du récipient.

Données thermodynamiques :

Corps (état physique)	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Ag ₂ O (s)	- 30,57	121,71
Ag (s)	0	42,70
O ₂ (g)	0	205,03

Exercice 3 : Equilibres en solution (3,5 points)

Soit une solution saturée d'acétate d'argent CH₃COOAg. L'acétate d'argent se dissout en se dissociant en ions Ag⁺ et acétate.

- 1) Montrer qualitativement que la solubilité s de l'acétate d'argent dépend du pH de la solution. Comment varie-t-elle lorsque l'acidité du milieu augmente ?
- 2) Donner l'expression liant la solubilité s de l'acétate d'argent à la concentration en protons, la constante d'acidité K_a de l'acide acétique et le produit de solubilité K_s de l'acétate d'argent.
- 3) Calculer s à pH = 3.

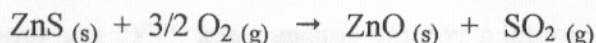
Données thermodynamiques :

Produit de solubilité de l'acétate d'argent : $K_s = 10^{-2,7} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

Constante d'acidité de l'acide acétique : $K_a = 10^{-4,8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 4 : Grillage de la blende (3,5 points)

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



Cette réaction (totale) se fait à 1350 K. On veut déterminer si elle peut être autoentretenu, c'est-à-dire si, après une période d' "initiation " par un chauffage extérieur, la chaleur produite par la réaction est suffisante pour porter les réactifs de la température ambiante (298 K) à la température de la réaction (1350 K).

- 1) A l'aide des données thermodynamiques, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_{1350}^0$ de la réaction de grillage à 1350 K. On tiendra compte de l'influence des capacités thermiques (elles-mêmes supposées indépendantes de la température dans le domaine de température envisagé).

Facultatif : On pourra calculer $\Delta_r G_{1350}^0$ et déduire de sa valeur que la réaction précédente est effectivement totale à 1350 K.

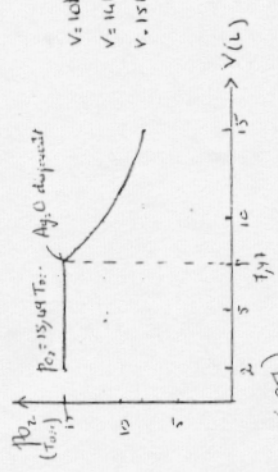
- 2) On suppose que le minerai n'est formé que de sulfure de zinc. A quelle température serait porté, en l'absence de pertes thermiques, un mélange stœchiométrique formé d'une mole de ZnS et de la quantité d'air appropriée, initialement à 298 K, par la quantité de chaleur dégagée lors du grillage, à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

Données thermodynamiques :

Corps (état physique)	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	C_p 298 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	S_{298}^0 (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
O ₂ (g)	0	34,2	205,0
ZnO (s)	-348,0	51,6	43,5
ZnS (s)	-202,9	58,1	57,7
SO ₂ (g)	-296,9	51,1	248,5
N ₂ (g)	0	30,6	191,6

Ag₂O décompose partiellement $H_2O_2 = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol
 alors $V = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 8204 \cdot 373}{1013} = 147,10 \text{ m}^3 = 147 \text{ L}$

Dessine la courbe



$V = 10 \text{ L}$ $p = 15.4 \text{ Torr}$
 $V = 14 \text{ L}$ $p = 15.4 \text{ Torr}$
 $V = 15 \text{ L}$ $p = 15.4 \text{ Torr}$

Exercice 3 (9.5 points)
 $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ $K_a = 10^{-4.75}$

avec CH_3COO^- base faible réagit avec les protons de l'eau

pour former l'acide faible $CH_3COOH \Rightarrow 2^{\circ}$ espèce

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$ $K_a = 10^{-4.75}$

$\delta =$ la fraction de l'acide déprotoné $= \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]}$

$[CH_3COO^-]_e = \frac{K_a}{[H_3O^+]_e} = \frac{10^{-4.75}}{10^{-3}} = 10^{-1.75}$

$\delta = \frac{[CH_3COO^-]_e}{[CH_3COO^-]_e + [CH_3COOH]_e} = \frac{10^{-1.75}}{10^{-1.75} + 10^{-1.75}} = 0.5$

$\delta = \sqrt{\frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]_e}}$

Il va augmenter avec l'acidité, la CH_3COO^- se transforme en CH_3COOH d'où $[Ag^+] \uparrow$

Exercice 2 (7 points)

1/ $\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p$

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_r C_p (T - 298)$

$\Delta_r H^\circ_{298} = -442 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r C_p = C_{p, H_2O} + C_{p, CO_2} - C_{p, CH_4} - C_{p, O_2} = -6.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{1370} = -442 - 6.7 \cdot 10^{-3} (1370 - 298) = -449 \text{ kJ mol}^{-1}$

2/ A brève échelle thermique $\Rightarrow$ elle bat plus $\Rightarrow C_p = \sum \Delta H = 0$

$\Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = 0$

A chauffer : 1 mol CH_4 + $\frac{3}{2}$ mol O_2 + $\frac{1}{2}$ mol N_2 + $\frac{1}{2}$ mol CO_2

$\Delta_r C_p = C_{p, CH_4} + \frac{3}{2} C_{p, O_2} + \frac{1}{2} C_{p, N_2} + \frac{1}{2} C_{p, CO_2} = 293 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{1370} + 293 \Delta T = 0$ $\Delta T = \frac{449000}{293} = 1532 \text{ K}$

Tactique $\geq 298 + 1532 = 1830 \text{ K} > 1370 \text{ K} = T_{initiale}$

$\Rightarrow$ la réaction peut être autorisée comme

Exercice 1 (6 points)

1/ $V = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 30 \text{ L}$

$P_{NO} = 2 \text{ bar}$

$K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$ avec relation entre P_{NO} et P_{N_2}

$\rightarrow$ 2 produits formés, la réaction est équilibrée

2/ $2 NOB(g) \rightleftharpoons 2 NO(g) + Br_2(g)$

EF n. 2 2 0 0

EF n. $2(1-x)$ $2x$ x $2+x$

$P = \frac{2(1-x)}{2+x} P_0$

$\Rightarrow K_p = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}} = \frac{2^2 x^2}{(2+x)^2 (1-x)^2}$ (ce qui confirme avec $V=2$)

$\delta = x_1 = 0.34$

$P_0 = 9.65 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

$P_{NO} = 0.11 \text{ bar}$ $P_{Br_2} = 0.036 \text{ bar}$ $P_{O_2} = 0.0336 \text{ bar}$

3/ $P_2 = \frac{K_p (2+x)^2 (1-x)^2}{x^2}$ $\Rightarrow P_2 = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$

$x_2 = 0.50$

Pour augmenter x il faut diminuer P + (avec la loi de Le Chatelier, $\Delta_r H > 0$)

4/ $2 NOB \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2 + NO$ B_{Br_2} Total

EF P: $0.11 + 2x$ $0.033 + 0.10$ 0.036 $0.033 + 0.10$

EF P: $0.11 + 2x$ $0.033 + 0.10$ 0.036 $0.033 + 0.10$

Or $P = 0.370 \text{ bar} = 0.331 \text{ bar} \Rightarrow x = 0.019 \text{ bar}$

(l'équilibre est atteint (voir 2)) $\Rightarrow$

$P_{NO} = 0.0336 \text{ bar}$ $P_{Br_2} = 0.011 \text{ bar}$

3/ $pH = 3$ $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ $\delta = 0.375 \text{ mol L}^{-1}$

Attention : entre l'utilisation de l'acide acétique et la solution, l'acide est aminé par un autre acide qui introduit sa base conjuguée donc il faut alors tenir compte!

Exercice 4 (3.5 points)

1/ $\Delta_r H^\circ_{298} = -442 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{1370} = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1370} \Delta_r C_p dT = \Delta_r H^\circ_{298} + \Delta_r C_p (1370 - 298)$

$\Delta_r C_p = C_{p, H_2O} + C_{p, CO_2} - C_{p, CH_4} - C_{p, O_2} = -6.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{1370} = -442 - 6.7 \cdot 10^{-3} (1370 - 298) = -449 \text{ kJ mol}^{-1}$

2/ A brève échelle thermique $\Rightarrow$ elle bat plus $\Rightarrow C_p = \sum \Delta H = 0$

$\Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT = 0$

A chauffer : 1 mol CH_4 + $\frac{3}{2}$ mol O_2 + $\frac{1}{2}$ mol N_2 + $\frac{1}{2}$ mol CO_2

$\Delta_r C_p = C_{p, CH_4} + \frac{3}{2} C_{p, O_2} + \frac{1}{2} C_{p, N_2} + \frac{1}{2} C_{p, CO_2} = 293 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta_r H^\circ_{1370} + 293 \Delta T = 0$ $\Delta T = \frac{449000}{293} = 1532 \text{ K}$

Tactique $\geq 298 + 1532 = 1830 \text{ K} > 1370 \text{ K} = T_{initiale}$

$\Rightarrow$ la réaction peut être autorisée comme