

EXAMEN PROPÉDEUTIQUE**25 JANVIER 2016**Etudiant-e :

«Nom» «Prénom»

Place :

«Place»

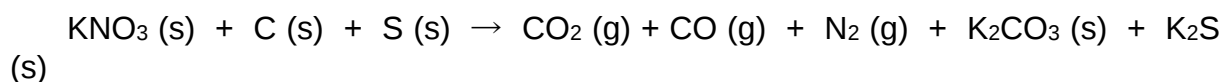
Consignes importantes

- La durée globale de l'épreuve est de **3 heures 00 min**.
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 16**.
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et **signé le registre d'épreuve**.
- 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.
- Une **pièce d'identité avec photographie**, le formulaire et la calculatrice doivent être déposés sur le plan de travail et rester visibles pendant toute la durée de l'épreuve.
- 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**.
- Si au cours de l'épreuve, une **erreur apparente d'énoncé ou une donnée manquante** devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

Les surveillants ne répondront à **aucune** question relative à la donnée.

Problème 1 [16 points]

La poudre noire, utilisée comme explosif jusqu'à la fin du 19^e siècle, est constituée d'un mélange de nitrate de potassium (salpêtre), de carbone (charbon de bois) et de soufre. La combustion de la poudre se produit sans participation de l'oxygène de l'air selon la réaction (équation non équilibrée) :



- a) Indiquer le nombre d'oxydation de chacun des éléments des réactifs et des produits et équilibrer l'équation chimique. Combien d'électrons sont échangés au cours de la réaction ?

- b) Quel volume de gaz (considéré comme parfait) est produit par l'explosion à pression atmosphérique (1,00 atm) et à une température de 250°C d'un mélange de 7,00 g de nitrate de potassium, 2,00 g de carbone et 1,00 g de soufre si on néglige toute réaction avec le dioxygène de l'air ?

- c) Quelle énergie est transmise à l'environnement sous forme de travail de volume lors de l'explosion des 10 g de poudre dans les mêmes conditions, avant que les gaz produits ne refroidissent ?

Problème 2 [36 points]

La réaction de Deacon fait partie d'un processus secondaire permettant d'éliminer le chlorure d'hydrogène gazeux (HCl, appelé aussi acide chlorhydrique), lorsqu'il est produit de manière indésirable dans un premier processus chimique. La réaction prend place entre HCl (g) et le dioxygène O₂ (g) présent dans l'air, à haute température et en présence d'un catalyseur.

- a) Ecrire l'équation équilibrée de la réaction de Deacon, sachant que les produits de la réaction sont la vapeur d'eau H₂O (g) et le dichlore gazeux Cl₂ (g).

- b) A quel type de réaction la réaction de Deacon appartient-elle ? Justifier la réponse.

- c) Un mélange de 1,00 mol de chlorure d'hydrogène et de 4,00 mol d'air réagit à une température $T = 600$ K, sous une pression constante $P = 1$ atm. A l'équilibre, la fraction molaire de dichlore vaut $x(\text{Cl}_2) = 0,04$. Calculer la constante d'équilibre de la réaction réversible à $T = 600$ K.

L'air est assimilé à un mélange comprenant 20 % (en volume) de dioxygène O_2 et 80 % de diazote N_2 . Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

- d) Déterminer l'enthalpie libre standard molaire (par rapport à HCl) de la réaction à $T = 600 \text{ K}$. La réaction est-elle spontanée dans ces conditions ?

- e) A partir des données thermodynamiques à $T = 25^\circ\text{C}$ reportées ci-dessous, calculer l'enthalpie standard molaire (par rapport à HCl) de la réaction de Deacon à $T = 600\text{ K}$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

$T = 25^\circ\text{C}$	HCl (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	Cl ₂ (g)
$\Delta H_f^0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	- 92,31		-241,82	
$C_{P,m} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	29,12	29,36	31,58	33,91

- f) Calculer la valeur de l'entropie molaire standard de la réaction à $T = 600 \text{ K}$.
Pouvait-on prédire le signe de ΔS_r^θ ? Justifier votre réponse.

Problème 3*[15 points]*

On agite simultanément un grand excès de $\text{PbSO}_4 (\text{s})$ et $\text{Ag}_2\text{SO}_4 (\text{s})$ dans de l'eau pure jusqu'à obtention d'une solution saturée des deux sels. Les valeurs des produits de solubilité de PbSO_4 et Ag_2SO_4 sont respectivement de $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$.

- a) On désire déterminer exactement les concentrations de Pb^{2+} et Ag^+ en solution. Etablir le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations dont la résolution est nécessaire. On supposera que les coefficients d'activité de toutes les espèces en solution ont pour valeur $\gamma = 1$.

Le problème peut être simplifié si on considère que le sulfate de plomb est beaucoup moins soluble que le sulfate d'argent. Calculer $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Pb}^{2+}]$ et vérifier *a posteriori* la validité de l'approximation utilisée.

- b) A la solution saturée préparée précédemment, on ajoute de l'acide sulfurique H_2SO_4 à raison d'une concentration de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que deviennent les valeurs des concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Pb}^{2+}]$? Par simplification, on considérera H_2SO_4 comme un acide fort pour ses deux dissociations et on admettra que la solution est idéale.

Problème 4 [20 points]

La glycine est un acide aminé qui, dans sa forme neutre, a pour formule $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. En solution aqueuse, la constante d'acidité de la fonction carboxylique est donnée par $\text{pK}_{\text{a}1} = 2,4$ alors que la constante de basicité du groupe amine est donnée par $\text{pK}_{\text{b}2} = 4,3$.

- a) Ecrire les deux équilibres acide-base correspondants et calculer la valeur de $\text{pK}_{\text{a}2}$.

- b) On considère une solution aqueuse de glycine $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans sa forme diacide. Quelle est la valeur de son pH ? Justifier une éventuelle approximation.

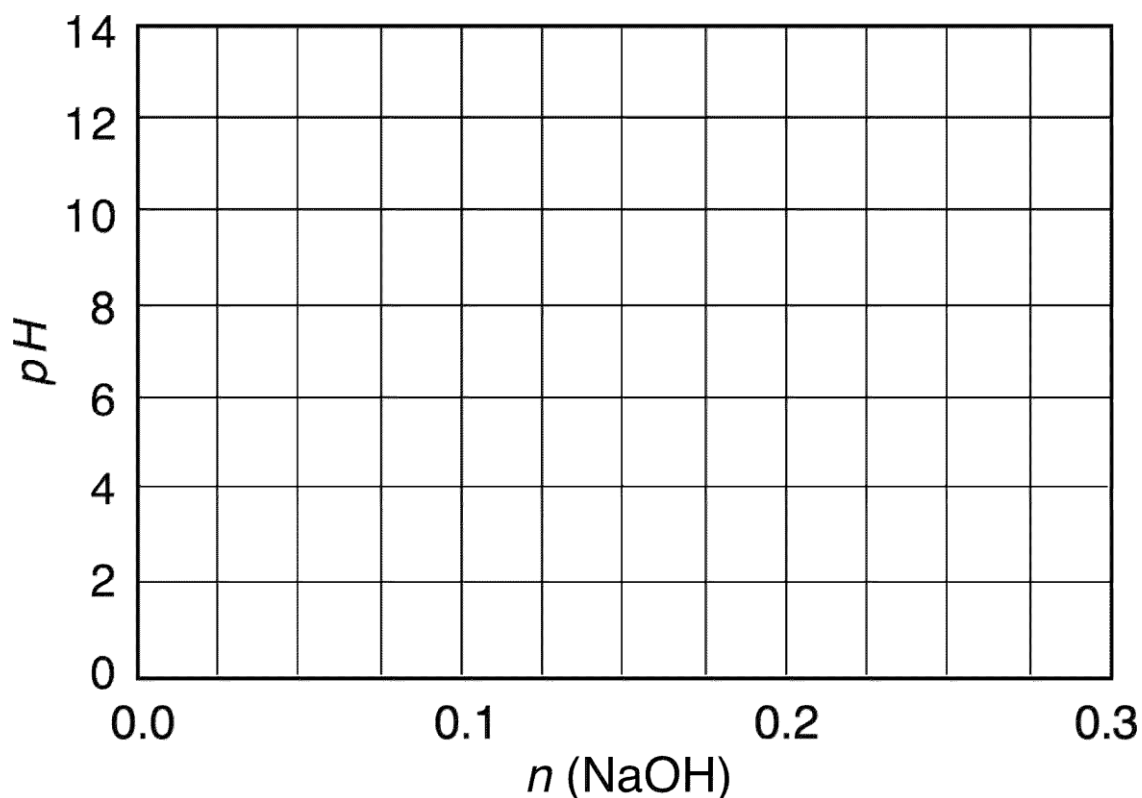
- c) Quel est le pH d'une solution aqueuse $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un sel de glycinate de sodium ?



- d) On considère une solution aqueuse de glycine dans sa forme zwitterionique neutre, suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger les ions H^+ et OH^- provenant de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. Quel est le pH de cette solution ?



- e) On titre 1 litre de la solution du point (b) par une solution de NaOH concentrée. Tracer aussi précisément que possible sur le graphique ci-dessous la courbe de titrage, en plaçant les points correspondant à $n(NaOH) = 0,0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15$ et $0,2$ mol. On négligera l'effet de dilution dû à l'addition de la solution de soude. Indiquer clairement le ou les points d'équivalence (PE) et le ou les points de demi-neutralisation (PDN). Encercler la ou les zones où un effet tampon est attendu.



Problème 5 [17 points]

On verse dans un bécher en verre 250 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre CuSO_4 4×10^{-2} M et 250 ml d'une solution de sulfate d'argent Ag_2SO_4 10^{-2} M. On dépose au fond du bécher une pièce de cuivre de 3,05 g et une pièce d'argent pur de 2,80 g en prenant garde que ces deux pièces métalliques ne se touchent pas.

Données : $E^0 (\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800 \text{ V / SHE}$; $E^0 (\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0,520 \text{ V / SHE}$
 $E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,159 \text{ V / SHE}$
 $T = 20^\circ\text{C}$; $\gamma (\text{Ag}^+) \approx \gamma (\text{Cu}^{2+}) \approx 1$

- a) Ecrire l'équation chimique équilibrée de la réaction globale. Etablir le sens spontané de la réaction en comparant les potentiels standard des couples redox concernés.

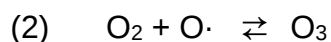
b) Calculer le quotient réactionnel initial et la constante d'équilibre de la réaction.

c) On laisse évoluer la réaction jusqu'à l'équilibre. Quelles seront les concentrations finales respectives des ions Cu^{2+} et Ag^+ en solution ?

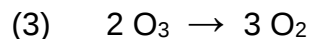
- d) Identifier la cathode et l'anode. Que se produit-il en solution et à la surface des deux pièces de métal respectives ? Justifier votre réponse.

Problème 6 [15 points]

L'ozone O_3 est formé dans la stratosphère par le mécanisme photochimique suivant :



L'ozone ainsi formé se décompose selon la réaction globale simplifiée :



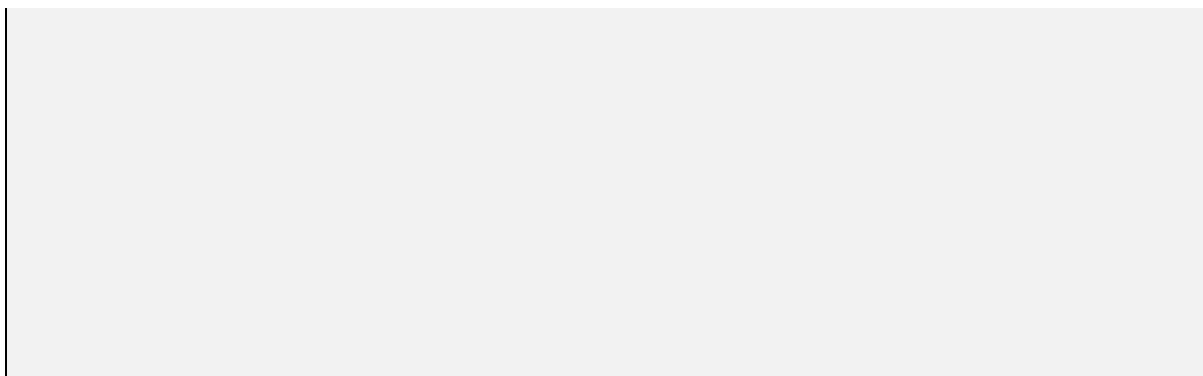
On a déterminé expérimentalement que la loi de vitesse de cette dernière réaction est de la forme :

$$(4) \quad v = k' \cdot P(O_3)^2 / P(O_2) .$$

- a) Proposer un mécanisme en deux étapes pour cette réaction, comprenant une première réaction élémentaire réversible rapide suivie d'une seconde étape lente. Vérifier que le mécanisme correspond bien à la loi de vitesse donnée.

- b) Pour étudier en laboratoire la réaction de décomposition de l’ozone, on utilise une cellule fermée de 200 cm^3 contenant du dioxygène pur sous une pression de $0,2\text{ atm}$ à $T = 21^\circ\text{C}$. On injecte alors à l’intérieur de la cellule $0,1\text{ cm}^3$ d’ozone à la même pression. On observe par spectrométrie infrarouge une diminution de $97,8\%$ de la concentration d’ozone dans la cellule en une minute. Quelle est la valeur de la constante de vitesse k' de la loi de vitesse (4) à cette température ?

- c) La même expérience menée à une température de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ n'aboutit à la disparition que de 0,02 % de l'ozone après une minute. Quelle est la valeur de l'énergie d'activation de la réaction ?



Fin de l'épreuve

Signature de l'étudiant(e) : _____

The Modern Periodic Table of the Elements

1		Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.										Element name → Mercury										18	
2		All average masses are to be treated as measured quantities, and subject to significant figure rules. Do not round them further when performing calculations.										80 ← Atomic #										---	
2												Symbol → Hg											
2												Electronegativity → 1.9											
2												Avg. Mass											
2												200.59											
2												1.9											
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							
2																							