

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

EXAMEN PROPÉDEUTIQUE

27 JANVIER 2017

SERIE A

Etudiant(e) : **«Nom» «Prénom»**

No de 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 15.**
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et signé le registre des participants.
- 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 [10 points]

Un litre d'un mélange gazeux de méthane CH_4 et de dioxygène O_2 à une température de $25,000^\circ\text{C}$ et à une pression de 740 Torr est brûlé à pression constante dans un calorimètre parfaitement isolant dont la capacité calorifique totale (calorimètre + contenu) est de $5267 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. La combustion complète du méthane ne produit que du gaz carbonique CO_2 et de l'eau liquide. Elle provoque une élévation de la température du calorimètre de $0,667^\circ\text{C}$. Quelle est la fraction molaire de CH_4 dans le mélange initial ?

Données : Entre 25°C et 26°C :

$$\Delta H_f^0(\text{CH}_4) = -74,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_f^0(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{\text{vap}}^0(\text{H}_2\text{O}) = +44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Problème 2 [11 points]

L'enthalpie et l'entropie molaires standard de la réaction d'autoprotolyse de l'eau sont pratiquement indépendantes de la température. Calculer le pH et le pOH de l'eau pure à la température d'ébullition $T = 100\text{ °C}$ et sous une pression de 1 bar.

Données :

	$\Delta H_f^0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$S^0 [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$\text{H}_2\text{O (l)}$	- 285,58	+ 69,95
$\text{H}^+ (\text{aq})$	0,00	0,00
$\text{OH}^- (\text{aq})$	- 229,99	- 10,5

Problème 3 [19 points]

Dans un récipient initialement sous vide de volume $V = 1,00 \text{ L}$, maintenu à une température $T = 30^\circ\text{C}$, on introduit $3,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$. Dans ces conditions, $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ se dissocie lentement selon l'équation : $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

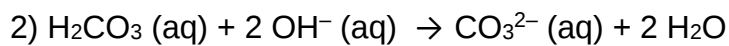
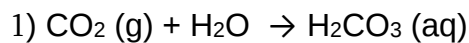
- a) Sachant qu'à l'équilibre, la pression totale dans le récipient est de $1,40 \text{ atm}$, calculer la proportion α de N_2O_4 finalement dissocié.

- b) La réaction de dissociation de N_2O_4 est caractérisée par une enthalpie molaire standard

$\Delta H_r^\circ = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pratiquement indépendante de la température. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction à $T = 30^\circ\text{C}$ et à $T = 180^\circ\text{C}$.

Problème 4 [49 points]

Un récipient d'un litre d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH pur de concentration initiale $c_0 = 10^{-1}$ M est laissé ouvert pendant plusieurs jours. En contact avec l'air à une pression $P = 1$ atm, la solution absorbe du dioxyde de carbone CO_2 présent dans l'atmosphère selon les réactions :



Données : H_2CO_3 : $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,37$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,25$. $T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1,0$ atm.

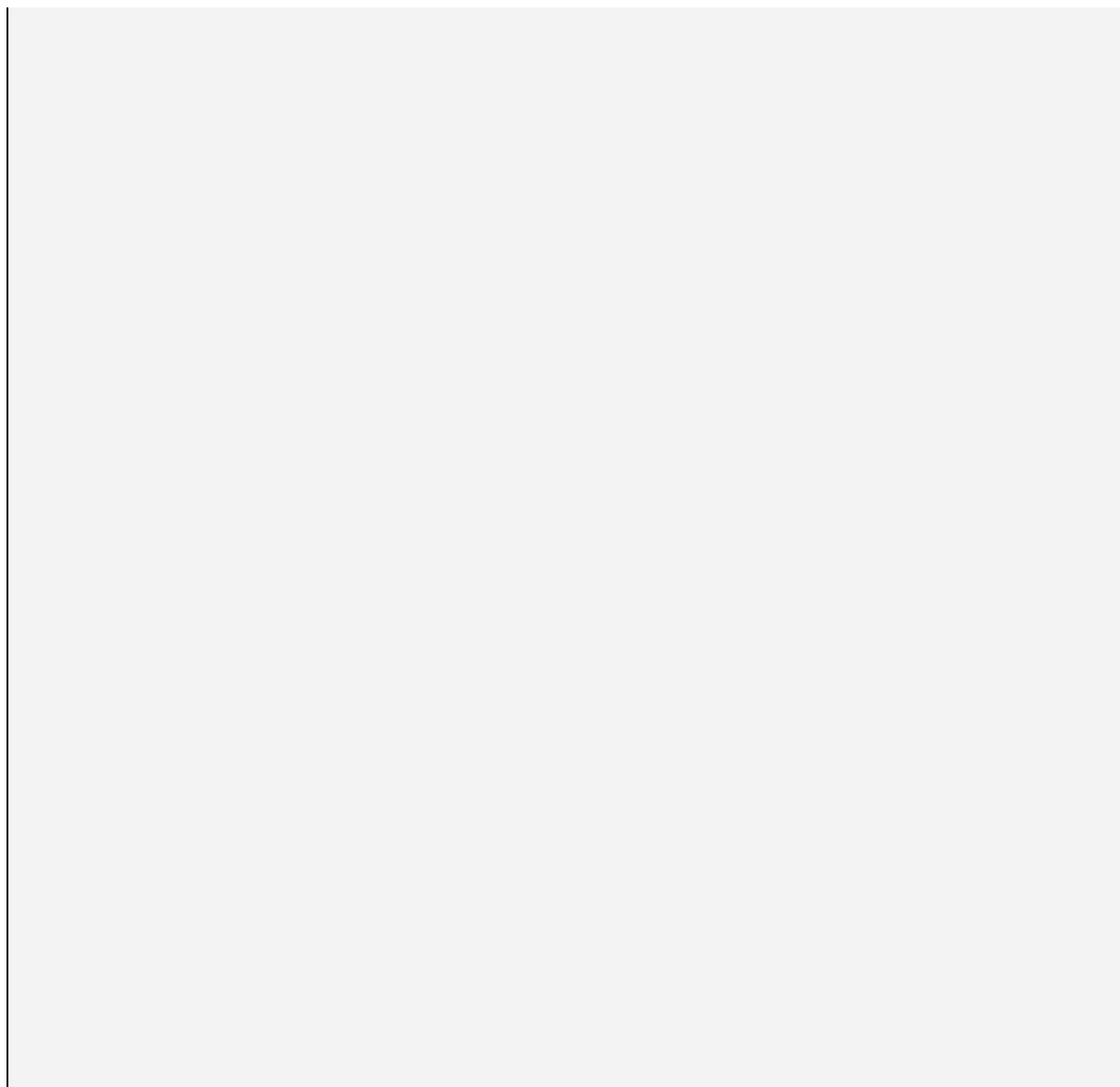
- a) Enumérer toutes les espèces présentes dans la solution de NaOH ainsi polluée par le CO_2 et écrire le système d'équations dont la résolution permettrait de calculer exactement le pH de la solution obtenue. On désignera par c_{C} la concentration analytique totale des espèces contenant du carbone.

- b) On titre un échantillon de 20,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium polluée avec de l'acide chlorhydrique aqueux HCl de concentration 1,00 M. Le résultat du titrage permet de conclure que 26,8 % de l'hydroxyde de sodium de la solution initiale a réagi avec le dioxyde de carbone de l'air. Calculer la concentration analytique c_C et le volume de CO_2 pur absorbé dans un litre de solution initiale.

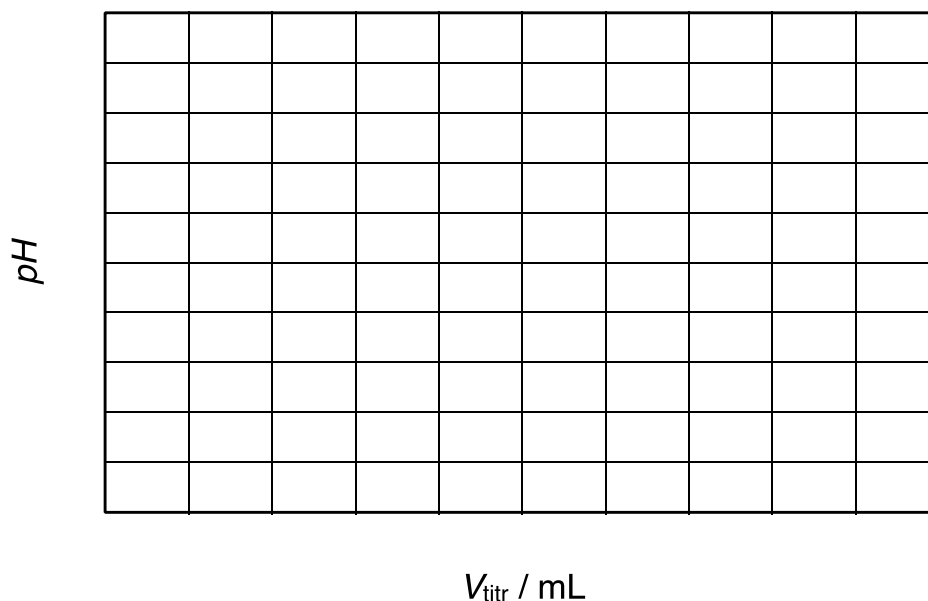
- c) Ecrire dans l'ordre les réactions de neutralisation se produisant à mesure de l'avancement du titrage par HCl.

- d) Calculer le volume de solution titrante de HCl (aq) nécessaire à chacune des étapes de neutralisation écrites ci-dessus.

- e) Calculer le pH de la solution de NaOH polluée au début du titrage, et à la fin de chacune des étapes de neutralisation. Exprimer les approximations éventuellement utilisées et les justifier.



- f) Reporter les points de la courbe de titrage calculés, ainsi que d'autres points remarquables éventuels sur le graphique ci-dessous en les mettant bien en évidence. Dessiner la courbe de titrage aussi précisément que possible.

**Problème 5** [19 points]

Une cellule d'un accumulateur au plomb, utilisé couramment comme batterie rechargeable dans les automobiles, est constitué d'une électrode de Pb métallique trempant dans un bain d'acide sulfurique concentré (considéré comme un diacide fort) de concentration $c_a = 1,7 \text{ M}$. Du sulfate de plomb PbSO_4 solide déposé sur le fond de la cellule sert de source d'ions Pb^{2+} en solution. Une seconde électrode constituée de dioxyde de plomb PbO_2 trempe dans le même bain d'acide.

Données : $E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V} / \text{SHE}$; $E^0 (\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) = +1,45 \text{ V} / \text{SHE}$

$T = 25^\circ\text{C}$; Produit de solubilité de PbSO_4 : $\text{p}K_s = 7,8$.

Coefficients d'activité : $\gamma (\text{Pb}^{2+}) \approx 1$; $\gamma (\text{SO}_4^{2-}) 0,67$;
 $\gamma (\text{H}^+) 0,88$

- a) Ecrire l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction globale prenant place en milieu acide et indiquer le nombre d'électrons échangés. Etablir le sens spontané de la réaction et justifier votre réponse.

- b) Identifier l'anode et la cathode et calculer la force électromotrice standard de la cellule
à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

- c) Calculer la tension électrique ΔE mesurée aux bornes de la cellule de l'accumulateur
à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Problème 6 [16 points]

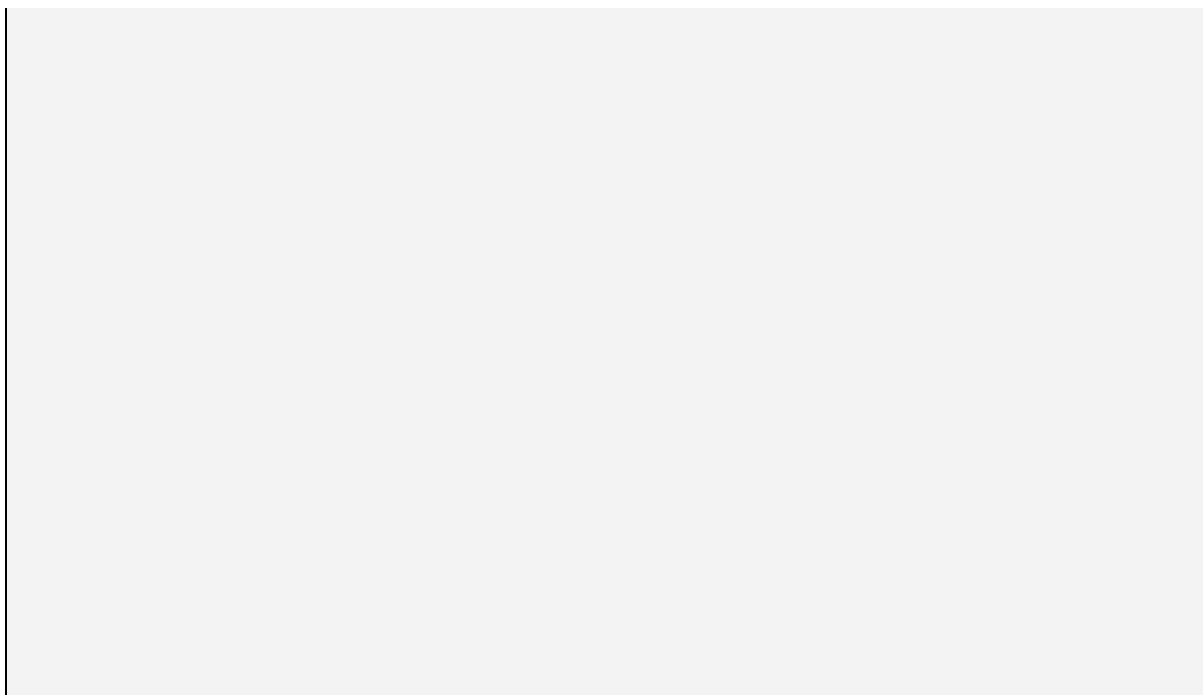
L'étude cinétique de la réaction $2 \text{NO (g)} + 2 \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{N}_2 \text{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O (g)}$ à $T = 500 \text{ K}$ a permis de mesurer la vitesse $v = d P(\text{N}_2) / dt$ de formation du diazote N_2 produit pour différentes pressions partielles des réactifs. Le tableau ci-dessous montre les résultats de ces mesures.

No. de l'expérience	$P(\text{NO})$ [kPa]	$P(\text{H}_2)$ [kPa]	$d P(\text{N}_2) / dt$ [kPa·s ⁻¹]
1	50	50	1,5
2	50	100	3,0
3	50	150	4,5
4	100	150	18,0
5	150	150	40,5

- a) Déterminez les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, l'ordre global et la loi de vitesse de la réaction. Expliquez votre raisonnement.

- b) Calculez la valeur numérique de la constante de vitesse k de la réaction à $T = 500 \text{ K}$, en prenant soin d'indiquer ses unités.

- c) On démarre la réaction dans une enceinte fermée à $T = 500 \text{ K}$ avec des pressions partielles de NO (g) et $\text{H}_2 \text{ (g)}$ de, respectivement, 10 kPa et 300 kPa. Quelles seront les pressions partielles des deux réactifs après une minute ? Justifier les éventuelles approximations.



Fin de l'épreuve

Signature de l'étudiant-e : _____

The Modern Periodic Table of the Elements

1	2	13	14	15	16	17	18
Hydrogen 1 H 1.01 2.1	Helium 2 He 4.00 ---	Boron 5 B 10.81 2.0	Carbon 6 C 12.01 2.5	Nitrogen 7 N 14.01 3.0	Oxygen 8 O 16.00 3.5	Fluorine 9 F 19.00 4.0	Neon 10 Ne 20.18 ---
Lithium 3 Li 6.94 1.0	Beryllium 4 Be 9.01 1.5	Aluminum 13 Al 26.98 1.5	Silicon 14 Si 28.09 1.8	Phosphorus 15 P 30.97 2.1	Sulfur 16 S 32.07 2.5	Chlorine 17 Cl 35.45 3.0	Argon 18 Ar 39.95 ---
Sodium 11 Na 22.99 0.9	Magnesium 12 Mg 24.31 1.2	Gallium 31 Ga 69.72 1.6	Germanium 32 Ge 72.61 1.8	Arsenic 33 As 74.92 2.0	Selenium 34 Se 78.96 2.4	Bromine 35 Br 79.90 2.8	Krypton 36 Kr 83.80 3.0
Potassium 19 K 39.10 0.8	Calcium 20 Ca 40.08 1.0	Zinc 30 Zn 65.39 1.6	Cadmium 48 Cd 112.41 1.7	Indium 49 In 114.82 1.7	Tellurium 52 Te 127.60 2.1	Iodine 53 I 126.90 2.5	Xenon 54 Xe 131.29 2.6
Rubidium 37 Rb 85.47 0.8	Strontium 38 Sr 87.62 1.0	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Thallium 81 Tl 204.38 1.8	Astatine 85 At (210) 2.2
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	Bohrium 107 Bh (262) ---	Hassium 108 Hs (265) ---	Darmstadtium 110 Ds (271) ---	Ununbium 112 Uub (285) ---	Ununtrium 113 Uut (284) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---
*lanthanides		Lanthanum 57 La 138.91 1.1					
**actinides		Actinium 89 Ac (227) 1.1					

Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.

All average masses are to be treated as measured quantities, and subject to significant figure rules. Do not round them further when performing calculations.

Element name → Mercury
Atomic # ← 80
Symbol → **Hg**
Avg. Mass ← 200.59
Electronegativity → 1.9

1	2	13	14	15	16	17	18
Hydrogen 1 H 1.01 2.1	Helium 2 He 4.00 ---	Boron 5 B 10.81 2.0	Carbon 6 C 12.01 2.5	Nitrogen 7 N 14.01 3.0	Oxygen 8 O 16.00 3.5	Fluorine 9 F 19.00 4.0	Neon 10 Ne 20.18 ---
Lithium 3 Li 6.94 1.0	Beryllium 4 Be 9.01 1.5	Aluminum 13 Al 26.98 1.5	Silicon 14 Si 28.09 1.8	Phosphorus 15 P 30.97 2.1	Sulfur 16 S 32.07 2.5	Chlorine 17 Cl 35.45 3.0	Argon 18 Ar 39.95 ---
Sodium 11 Na 22.99 0.9	Magnesium 12 Mg 24.31 1.2	Gallium 31 Ga 69.72 1.6	Germanium 32 Ge 72.61 1.8	Arsenic 33 As 74.92 2.0	Selenium 34 Se 78.96 2.4	Bromine 35 Br 79.90 2.8	Krypton 36 Kr 83.80 3.0
Rubidium 37 Rb 85.47 0.8	Strontium 38 Sr 87.62 1.0	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Thallium 81 Tl 204.38 1.8	Astatine 85 At (210) 2.2
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	Bohrium 107 Bh (262) ---	Hassium 108 Hs (265) ---	Darmstadtium 110 Ds (271) ---	Ununbium 112 Uub (285) ---	Ununtrium 113 Uut (284) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---
*lanthanides		Lanthanum 57 La 138.91 1.1					
**actinides		Actinium 89 Ac (227) 1.1					