

TEST FACULTATIF U

1ER DECEMBRE 2014

Nom: _____ Prénom: _____

Section: ☐ EPFL Chimie ☐ UNIL Sciences criminelles**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **90 min**.
- 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.
- 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**.
- **Les surveillants ne répondront à aucune question relative à la donnée.**
- Si au cours de l'épreuve, une erreur apparente d'énoncé ou l'omission d'une donnée devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

Problème 1 [7 points]

Les données suivantes représentent la variation en fonction de la température de la constante d'équilibre K_e de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

T [°C]	10	15	20	25	30	35
pK_e	14.5346	14.3463	14.1669	13.9965	13.8330	13.6801

Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de la réaction de déprotonation de H_2O en admettant que celle-ci ne varie pas dans l'intervalle de température.

Problème 2 [19 points]

Dans un réservoir fermé de 1.0 m^3 dans lequel on a préalablement fait le vide, on introduit 2.0 mol de CO (g) , 1.0 mol de $\text{Cl}_2 \text{ (g)}$ et 17.0 mol de $\text{COCl}_2 \text{ (g)}$. A une température de 395°C , à laquelle est maintenu le mélange de gaz, on assiste à la réaction :



dont la constante d'équilibre à $T = 395^\circ\text{C}$ vaut $K = 1.2 \cdot 10^3$.

- a) Exprimer littéralement le quotient réactionnel Q et déterminer sa valeur numérique juste après le mélange des trois constituants. On admettra que tous les gaz se comportent idéalement.

- b) Le système est-il initialement à l'équilibre ? Sinon, dans quel sens la réaction progressera-t-elle spontanément et quelles seront les fractions molaires des trois constituants à l'équilibre ?

Problème 3 [20 points]

Le sel de cyanate d'ammonium (NH_4^+)(OCN^-) est obtenu par neutralisation de l'ammoniac par l'acide cyanique : $\text{NH}_3 + \text{HOCN} \rightarrow \text{NH}_4\text{OCN}$.

La valeur du pK_b de l'ammoniac NH_3 en solution aqueuse à une température de 25°C est 4.75. Le pK_a de l'acide cyanique HOCN dans les mêmes conditions est de 3.46.

On prépare 500 ml d'une solution de concentration $c_0 = 10^{-4} \text{ M}$ de cyanate d'ammonium en dissolvant la quantité adéquate du sel dans l'eau.

- a) Ecrire les réactions d'hydrolyse des ions provenant du sel dissout et établir la liste de toutes les espèces en solution à l'équilibre.

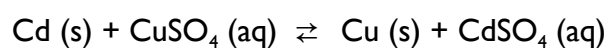
- b) On désire calculer le plus précisément possible le pH de la solution. Etablir le système d'équations nécessaire à la résolution exacte du problème.

- c) Proposer trois approximations capables de simplifier notablement le problème et vérifier *a priori* leur validité à l'aide des critères généralement applicables.

d) Déterminer la valeur approximative du pH de la solution de NH_4OCN .

Problème 4 [7 points]

Déterminer la valeur numérique de la constante d'équilibre à $T = 25^\circ C$ de la réaction :



Données : $T = 25^\circ C$ $E^0(Cd^{2+}/Cd) = -0.40 \text{ V/ SHE}$; $E^0(Cu^{2+}/Cu) = +0.34 \text{ V/ SHE}$

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	Antimony 51 Sb 121.76 1.9	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	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0	Radon 86 Rn (222) 2.4
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Osmium 76 Os 190.23 2.2	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Lead 82 Pb 207.20 1.8	Astatine 85 At (210) 2.2
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Ruthenium 44 Ru 101.07 2.2	Mercurium 110 Ds (271) ---	Ununbium 112 Uub (285) ---	Ununquadium 114 Uuq (289) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---

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

Lanthanum 57 La 138.91 1.1	Cerium 58 Ce 140.12 1.1	Praseodymium 59 Pr 140.91 1.1	Neodymium 60 Nd 144.24 1.1	Promethium 61 Pm (145) 1.1	Samarium 62 Sm 150.36 1.2	Europium 63 Eu 151.97 1.1	Gadolinium 64 Gd 157.25 1.2	Terbium 65 Tb 158.93 1.1	Dysprosium 66 Dy 162.50 1.2	Holmium 67 Ho 164.93 1.2	Erbium 68 Er 167.26 1.2	Thulium 69 Tm 168.93 1.3	Ytterbium 70 Yb 173.04 1.1
Actinium 89 Ac (227) 1.1	Thorium 90 Th 232.04 1.3	Protactinium 91 Pa 231.04 1.5	Uranium 92 U 238.03 1.4	Neptunium 93 Np (237) 1.4	Plutonium 94 Pu (244) 1.3	Americium 95 Am (243) 1.3	Curium 96 Cm (247) 1.3	Berkelium 97 Bk (247) 1.3	Californium 98 Cf (251) 1.3	Einsteinium 99 Es (252) 1.3	Fermium 100 Fm (257) 1.3	Mendelevium 101 Md (258) 1.3	Nobelium 102 No (259) 1.3

*lanthanides

**actinides