

TEST FACULTATIF D

29 janvier 2007

CORRIGÉ

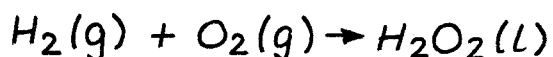
- Les réponses seront inscrites dans les **cadres** prévus à cet effet. Elles devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir. Au besoin, poursuivre au verso de la feuille.
- Les **résultats numériques** devront toujours être accompagnés de leurs **unités de mesure**.
- La durée globale de l'épreuve est de **1 h 30 minutes**.
- En dehors du matériel d'écriture et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de pages A4** au maximum et d'une **calculatrice scientifique** est autorisé.

Problème 1

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

Composé	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O ₂ (l)
ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	0	0	- 285,6	- 187,6
S° [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	130	205	70	143

- a) Ecrire la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (l) à partir de O₂ (g) et H₂ (g). Déterminer l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de H₂O₂ liquide à 25°C.



L'enthalpie standard de cette réaction est par définition l'enthalpie standard de formation $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2)$ puisqu'il s'agit de la synthèse de H₂O₂ à partir de ses éléments constitutifs dans leur état le plus stable :

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = \underline{\underline{-187,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Loi de Hess : $\Delta S_r^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$
 $\Delta S_r^\circ = 143 - 130 - 205 = \underline{-192 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$

Définition de l'enthalpie libre standard :

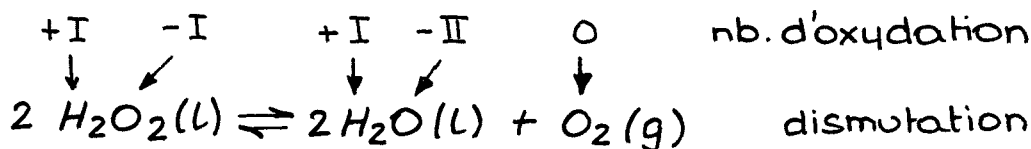
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = -187,6 - 298 (-192 \cdot 10^{-3})$$

$$= \underline{\underline{-130,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

- b) Le peroxyde d'hydrogène à l'état liquide est-il stable par rapport aux éléments qui le constituent ? (Justifier la réponse)

$\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) < 0$; la réaction de formation de H_2O_2 est donc spontanée et le peroxyde d'hydrogène en effet plus stable que ses éléments constitutifs $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})$.

- c) Le peroxyde d'hydrogène liquide peut se décomposer en eau liquide et en oxygène gazeux O_2 . Ecrire la réaction mettant en jeu une mol de O_2 . Indiquer le nombre d'oxydation de chacun des éléments dans les réactifs et les produits.



- d) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ à 25°C

Loi de Hess : $\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{produits}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{réac.})$
 $\Delta H_r^\circ = 2 \cdot (-285,6) + 0 - 2(-187,6) = \underline{-196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
 $\Delta S_r^\circ = \sum S^\circ(\text{produits}) - \sum S^\circ(\text{réactifs})$
 $= 2 \cdot (70) + 205 - 2(143) = \underline{59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
 $\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ = -196 - 298(59 \cdot 10^{-3})$
 $= \underline{\underline{-213,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$ (par mol de O_2)

- e) Exprimer littéralement la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de décomposition de H_2O_2 et calculer sa valeur numérique.

$$K = \frac{a(H_2O)^2 \cdot p(O_2) / p^\circ}{a(H_2O_2)^2}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}\right)$$

$$K = \exp\left(\frac{213 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,32 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(86,15)$$
$$= \underline{\underline{2,6 \cdot 10^{37}}}$$

- f) Le peroxyde d'hydrogène est-il stable par rapport à l'eau et à l'oxygène moléculaire ? Ce résultat est-il compatible avec le fait de pouvoir produire et conserver longtemps des solutions aqueuses de H_2O_2 ?

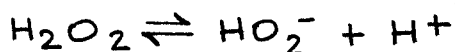
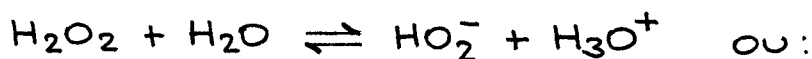
La réaction de décomposition est spontanée ($\Delta G_r^\circ < 0$). On constate que l'équilibre est totalement déplacé en faveur des produits $H_2O(l)$ et $O_2(g)$. H_2O_2 n'est donc pas stable thermodynamiquement par rapport à ses produits de décomposition.

Sa stabilité apparente doit donc trouver son origine dans une cinétique de réaction lente.

Problème 2

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se comporte en solution dans l'eau comme un monoacide faible.

- a) Ecrire l'équilibre acido-basique correspondant et donner l'expression de la constante d'acidité K_a .



$$K_a = \frac{[HO_2^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O_2]} \quad \text{ou} \quad K_a = \frac{[HO_2^-] \cdot [H^+]}{[H_2O_2]}$$

- b) Le pK_a de H_2O_2 est égal à 11,75. Calculer le taux de dissociation α de H_2O_2 dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration analytique $c = 0.224$ M. Justifier les approximations éventuelles.

Méthode 1

Taux de dissociation : $\alpha = \frac{[HO_2^-]}{c}$ (par définition)

$$\Rightarrow [HO_2^-] = c \cdot \alpha$$

$$[H_2O_2] = c - [HO_2^-] = c \cdot (1 - \alpha)$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau :

$$[H^+] = [HO_2^-] = c \cdot \alpha$$

Par substitution dans l'expression de K_a :

$$K_a = \frac{[HO_2^-] \cdot [H^+]}{[H_2O_2]} = \frac{c^2 \alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$

$$\Rightarrow \text{éq. du 2}^{\text{e}} \text{ degré : } c\alpha^2 + K_a \cdot \alpha - K_a = 0$$

$$K_a = 10^{-11.75} = 1.78 \cdot 10^{-12}$$

$$\Rightarrow 0.224 \cdot \alpha^2 + 1.78 \cdot 10^{-12} \cdot \alpha - 1.78 \cdot 10^{-12} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{-1.78 \cdot 10^{-12} \pm \sqrt{3.17 \cdot 10^{-24} + 4 \cdot 0.224 \cdot 1.78 \cdot 10^{-12}}}{2 \cdot 0.224}$$

$$\underline{\underline{\alpha = 2.82 \cdot 10^{-6}}}$$

Méthode 2

H_2O_2 est un acide très faiblement dissocié.

D'autre part, sa concentration analytique est grande \Rightarrow application de la formule approchée :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c$$

$$pH = 0.5 \cdot 11.75 - 0.5 \cdot \log(0.224) = 6.20$$

$$\Rightarrow [H^+] \simeq 10^{-6.2} = 6.31 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = c \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = [H^+] / c$$

$$\alpha = 6.31 \cdot 10^{-7} / 0.224 = \underline{\underline{2.82 \cdot 10^{-6}}}$$

Problème 3

L'acide ascorbique (vitamine C) est un diacide, dont les constantes d'acidité sont données par $pK_{a1} = 4,17$ et $pK_{a2} = 11,57$. On note $AscH^-$ et Asc^{2-} les espèces acide-base dérivées de l'acide ascorbique $AscH_2$. On dissout un comprimé de vitamine C dans 100 ml d'eau pure. Le pH de la solution ainsi préparée est égal à 2,86.

- a) Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé sachant que sa masse molaire est $176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Justifier les approximations éventuelles.

L'acide ascorbique est un diacide faible. La seconde acidité ($pK_{a2} = 11,57$) peut toutefois être négligée devant la première ($pK_{a1} = 4,17$) qui est plus de 10^7 fois plus forte.

Formule approchée d'un monoacide faible:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log c \Rightarrow \log c = pK_{a1} - 2pH$$

$$\log c = 4,17 - 2 \cdot 2,86 = -1,55$$

$$c = \underline{2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Masse d'acide ascorbique:

$$m = c \cdot V \cdot M = 2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,1 \text{ L} \cdot 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m = \underline{\underline{0,496 \text{ g}}}$$

- b) Déterminer le volume de NaOH (aq) de concentration analytique $c = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ qu'il faut ajouter à la solution préparée précédemment pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique qu'elle contient.

Au premier point d'équivalence, tout le $AscH_2$ aura été neutralisé :

$$n(AscH_2) = n(NaOH)$$

$$c(AscH_2) \cdot V(AscH_2) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$V(NaOH) = V(AscH_2) \cdot c(AscH_2) / c(NaOH)$$

$$= 2,82 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 / 0,055$$

$$V(NaOH) = 5,13 \cdot 10^{-2} \text{ L} = \underline{\underline{51,3 \text{ mL}}}$$

c) Quelle est la valeur du pH de la solution après cette dernière opération ?

Tout le AsCH_2 a été transformé en AsCH^- .
Cette dernière espèce est un ampholyte (base de AsCH_2 et acide de AsC^{2-}). Le pH est alors donné par la formule approchée :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (4,17 + 11,57)$$

$$\underline{\underline{\text{pH} = 7,87}}$$

Problème 4

Une pile électrochimique est constituée par deux lames d'argent métallique plongeant dans deux compartiments respectifs contenant des solutions aqueuses de nitrate d'argent AgNO_3 (solutions d'ions Ag^+). L'activité des ions Ag^+ dans le premier compartiment est $a_1(\text{Ag}^+) = 10^{-2}$. L'activité des mêmes ions dans le second compartiment est $a_2(\text{Ag}^+) = 10^{-5}$.

a) Sachant que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$, déterminer la polarité (anode, cathode) des électrodes et calculer la force électromotrice de la pile à 25°C .



Compartiment 1 :

$$E_1 = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q = E^\circ - 0,0257 \text{ V} \cdot \ln \frac{1}{a(\text{Ag}^+)}$$

$$E_1 = 0,80 \text{ V} + 0,0257 \text{ V} \cdot \ln (10^{-2}) = \underline{0,682 \text{ V}}$$

Compartiment 2 :

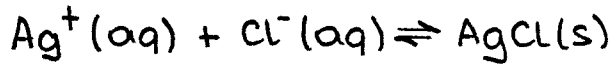
$$E_2 = 0,80 \text{ V} + 0,0257 \text{ V} \cdot \ln (10^{-5}) = \underline{0,504 \text{ V}}$$

Le processus spontané va tendre à égaliser les activités des ions Ag^+ dans les deux compartiments. Le compartiment 1 contient donc la cathode ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$) et le compartiment 2 l'anode.

$$\Delta E = \text{f.é.m.} = E_{\text{cath.}} - E_{\text{an.}} = E_1 - E_2 = 0,682 - 0,504 \text{ [V]}$$

$$= \underline{\underline{0,178 \text{ V}}}$$

- b) On ajoute dans le second compartiment du chlorure de sodium NaCl (sel très soluble dans l'eau), de sorte que sa concentration soit égale à 10^{-2} M. Les ions Cl^- en présence des ions Ag^+ vont induire la précipitation de chlorure d'argent AgCl peu soluble. On mesure alors une force électromotrice de la pile de 0,32 V. Calculer le produit de solubilité K_s de AgCl à 25°C .



$$\text{f.e.m.} = \Delta E = E_1 - E_2 \Rightarrow E_2 = E_1 - \Delta E$$

$$E_2 = 0,682\text{V} - 0,32\text{V} = 0,362\text{V}$$

$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{F} \cdot \ln a(\text{Ag}^+) \Rightarrow \ln a(\text{Ag}^+) = \frac{(E_2 - E^\circ) \cdot F}{RT}$$

$$\ln a(\text{Ag}^+) = \frac{0,362 - 0,80}{0,0257} = -17,04$$

$$\Rightarrow a(\text{Ag}^+) = e^{-17,04} = 4 \cdot 10^{-8} \Rightarrow [\text{Ag}^+] \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

La concentration de Cl^- après addition et réaction sera pratiquement de $c = 10^{-2}$ M, puisqu'au maximum 10^{-5} M de Cl^- aura réagi avec les ions Ag^+ .

$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}$$

$$\underline{\underline{K_s = 4 \cdot 10^{-10}}}$$

Cette valeur est très faible et montre bien que l'AgCl est un sel très peu soluble.