

TEST FACULTATIF S

2 DECEMBRE 2013

**CORRIGÉ****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 ]

On considère, à la température  $T$  et dans une enceinte fermée rigide de volume  $V$ , la réaction de dissociation d'une mole de pentachlorure de phosphore,  $\text{PCl}_5$ , qui conduit à l'équilibre suivant :



On désigne par  $P_{\text{éq.}}$  la pression totale à l'équilibre et par  $u$  le nombre de moles de  $\text{PCl}_5$  (g) dissocié. Calculer la valeur de la pression totale initiale  $P_i$ .

Le comportement du mélange réactionnel est assimilé à celui d'un gaz parfait évoluant à température,  $T$ , et à volume,  $V$ , constants. Si  $P_i$  et  $n_i$  sont la pression totale et le nombre de mole total du gaz dans les conditions initiales, on peut écrire:

$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

A l'équilibre, on aura:

$$P_{\text{éq.}} \cdot V = n_{\text{éq.}} \cdot R \cdot T$$

$$\Rightarrow \frac{P_i}{P_{\text{éq.}}} = \frac{n_i}{n_{\text{éq.}}}$$

Tableau d'avancement de la réaction:

	$\text{PCl}_5$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3$	+	$\text{Cl}_2$
$n_i$	1		0		0
$\Delta n$	-u	$\Rightarrow$	+u	$\Rightarrow$	+u
	↓		↓		↓
$n_{\text{éq.}}$	1-u		u		u

Nombre total de moles de gaz initial:  $n_i = 1$

Nombre total de moles de gaz à l'équilibre:  $n_{\text{éq.}} = 1 - u + u + u = 1 + u$

$$\Rightarrow P_i = P_{\text{éq.}} \cdot \frac{n_i}{n_{\text{éq.}}} = P_{\text{éq.}} \cdot \frac{1}{1 + u} = \frac{P_{\text{éq.}}}{1 + u}$$

**Problème 2** [ 11 points ]

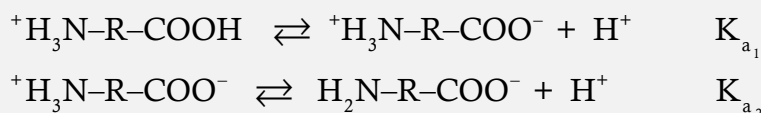
L'alanine est un acide aminé dont la structure dans sa forme zwitterionique neutre est donnée ci-dessous :



La dissociation de la fonction carboxylique du composé  $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$  est caractérisée à  $T = 25^\circ\text{C}$  par une enthalpie et une entropie standard de réaction dont les valeurs respectives sont  $\Delta H_1^0 = +3,13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta S_1^0 = -34,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

De même, la protonation de la fonction amine du composé  $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_3^+$  est caractérisée par les enthalpies et entropie standard de réaction  $\Delta H_2^0 = -45,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta S_2^0 = +33,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

a) Ecrire les deux équilibres acide-base auxquels l'alanine est soumise en solution aqueuse.



b) Calculer à  $T = 25^\circ\text{C}$  la valeur des deux  $\text{pK}_a$  de cet acide aminé.

Dissociation de la fonction acide carboxylique:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_1^0 &= \Delta H_1^0 - T \cdot \Delta S_1^0 = 3.13 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot (-34.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\
 &= 13.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$K_{a_1} = \exp\left(\frac{-\Delta G_1^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-13.35 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(-5.39) = 4.57 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pK}_{a_1} = -\log(K_{a_1}) = \underline{2.34}.$$

Protonation de la fonction amine:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_2^0 &= \Delta H_2^0 - T \cdot \Delta S_2^0 = -45.30 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 33.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= -55.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

La dissociation de l'acide conjugué  $-\text{NH}_3^+$  de l'amine est la réaction inverse de la protonation. Son enthalpie libre sera donc  $-\Delta G_2^0$  :

$$K_{a_2} = \exp\left(\frac{-(-\Delta G_2^0)}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{-55.25 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right) = \exp(-22.30) = 2.07 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{pK}_{a_2} = -\log(K_{a_2}) = \underline{9.68}.$$

- c) Quelle serait la valeur du  $pK_a$  de la fonction acide carboxylique si celle-ci était mesurée à une température  $T = 100^\circ\text{C}$  au lieu de  $25^\circ\text{C}$  ?

Loi de van't Hoff:

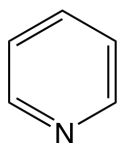
$$\ln K_a(T_2) = \ln K_a(T_1) + \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_{a_1}(373 \text{ K}) = \ln(4.57 \cdot 10^{-3}) + \frac{3.13 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{373 \text{ K}} \right)$$

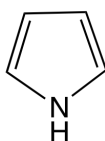
$$\Rightarrow \ln K_{a_1}(373 \text{ K}) = -5.13 \Rightarrow pK_{a_1} = -\frac{-5.13}{2.303} = \underline{2.23}.$$

### Problème 3 [ 36 points ]

On désigne par Pyd (aq) et  $\text{PydH}^+$  (aq) les formes basique et acide de la pyridine et Pyo (aq) et  $\text{PyoH}^+$  (aq) celles du pyrrole en solution aqueuse. Les valeurs des  $pK_a$  de ces deux couples acide-base à  $T = 25^\circ\text{C}$  sont respectivement 5,25 et -0,30.



Pyd



Pyo

- a) On mélange en solution aqueuse  $10^{-1} \text{ M}$  de pyridine et  $10^{-1} \text{ M}$  de pyrrole. Dresser la liste de toutes les espèces présentes en solution dans l'eau et écrire le système d'équations qu'il serait nécessaire de résoudre pour pouvoir déterminer exactement le pH de la solution.

On aura en solution deux espèces par molécules, plus  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , soit 6 au total:

Pyd,  $\text{PydH}^+$ , Pyo,  $\text{PyoH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

6 inconnues requièrent l'établissement d'un système de 6 équations:

(1) Equilibre de Pyd: 
$$K_a(\text{Pyd}) = \frac{[\text{Pyd}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PydH}^+]}$$

(2) Equilibre de Pyo: 
$$K_a(\text{Pyo}) = \frac{[\text{Pyo}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{PyoH}^+]}$$

(3) Autoprotolyse de l'eau: 
$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

(4) Bilan des charges: 
$$[\text{PydH}^+] + [\text{PyoH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

(5) Bilan des espèces Pyd: 
$$[\text{Pyd}] + [\text{PydH}^+] = c_a(\text{Pyd}) = 0.1 \text{ M}$$

(6) Bilan des espèces Pyo: 
$$[\text{Pyo}] + [\text{PyoH}^+] = c_a(\text{Pyo}) = 0.1 \text{ M}$$

- b) Déterminer le pH de la solution et la concentration de chacune des espèces en solution. Enoncer clairement les approximations éventuellement utilisées et vérifier *a posteriori* leur validité.

PyoH<sup>+</sup> est une acide fort (pK<sub>a</sub> = -0.5). Ce qui signifie que tout le pyrrole se trouvera en fait sous forme Pyo ⇒ [Pyo] ≈ c<sub>a</sub>(Pyo) = 0.1 M et [PyoH<sup>+</sup>] ≈ 0.

Pyo est une base si faible qu'elle ne participe pratiquement pas au pH (comme pour Cl<sup>-</sup> dans la dissociation de HCl, on parle ici de base *indifférente*).

PydH<sup>+</sup> est un acide faible, donc Pyd est une base faible avec pK<sub>b</sub> = pK<sub>e</sub> - pK<sub>a</sub>  
 ⇒ pK<sub>b</sub>(Pyd) = 14 - 5.25 = 8.75.

La concentration analytique de Pyd est suffisamment élevée (≫ 10<sup>-7</sup> M) pour que l'on puisse négliger l'autoprotolyse de l'eau.

De plus pc<sub>b</sub> < pK<sub>b</sub> - 1. On a en effet: pc<sub>b</sub> = 1 < (8.75 - 1).

On peut donc appliquer la formule approchée d'une base faiblement protonée:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \log c_b)$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 7 + 0.5 \cdot (5.25 - 1) = \underline{9.13} \Rightarrow [\text{H}^+] = \underline{7.5 \cdot 10^{-10} \text{ M}}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = K_e \cdot c^{0^2} / [\text{H}^+] = 10^{-14} \text{ M} / 7.5 \cdot 10^{-10} = \underline{1.33 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$$

[OH<sup>-</sup>] ≫ 10<sup>-7</sup> M, ce qui justifie que l'on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

Du bilan de charges, on tire : [PydH<sup>+</sup>] = [OH<sup>-</sup>] - [H<sup>+</sup>] = 1.33 · 10<sup>-5</sup> M

et finalement du bilan des espèces: [Pyd] = 10<sup>-1</sup> M - 1.33 · 10<sup>-5</sup> M ≈ 0.1 M.

L'hypothèse de la base faiblement protonée est ainsi bien vérifiée.

- c) On titre 60 ml de la solution du mélange pyridine + pyrrole par HCl 0,1 M. Déterminer le pH de la solution après que 20 ml, 30 ml, 60 ml et 120 ml de titrant aient été ajoutés.

Pyo étant une base indifférente. Le titrage ne concerne donc que la base faible Pyd.

Au point d'équivalence, n<sub>x</sub> = c(HCl) · V<sub>x</sub>(HCl) = n<sub>b</sub>(Pyd) = c<sub>b</sub> · V<sub>0</sub>

$$\Rightarrow V_x(\text{HCl}) = \frac{c_b \cdot V_0}{c(\text{HCl})} = \frac{0.1 \text{ M} \cdot 0.06 \text{ l}}{0.1 \text{ M}} = 0.06 \text{ l} = 60 \text{ ml.}$$

Pour V(HCl) = 60 ml: on sera au point d'équivalence. Tout le Pyd aura été protoné en PydH<sup>+</sup>. Le pH de la solution sera celui d'une solution d'un acide faible. On peut appliquer l'approximation de l'acide faiblement dissocié.

La concentration de  $\text{PydH}^+$  en raison de la dilution sera  $c_a = \frac{0.1 \text{ M} \cdot V_0}{V_0 + V_x} = \frac{0.1 \text{ M}}{2}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log c_a) = \frac{1}{2} (5.25 - \log 0.05) = \frac{1}{2} (5.25 + 1.3) = \underline{3.28}$$

Pour  $V(\text{HCl}) = 20 \text{ ml}$ : on aura neutralisé  $V/V_x = 1/3$  de la base.

On aura donc une solution tampon avec :  $[\text{PydH}^+] = \frac{c_b \cdot 60}{80 \cdot 3}$  et  $[\text{Pyd}] = \frac{2 \cdot c_b \cdot 60}{80 \cdot 3}$

$$\text{Loi de Henderson} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a - \log \left( \frac{[\text{PydH}^+]}{[\text{Pyd}]} \right) = 5.25 - \log \left( \frac{1}{2} \right) = \underline{5.55}$$

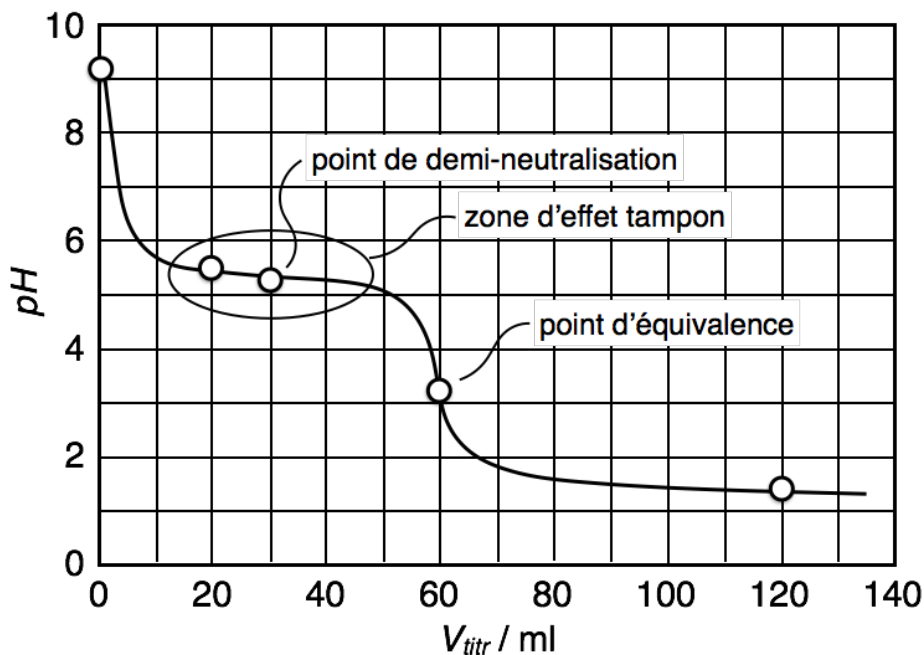
Pour  $V(\text{HCl}) = 30 \text{ ml}$ : on aura neutralisé la moitié de la base  $\Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = \underline{5.25}$

Pour  $V(\text{HCl}) = 120 \text{ ml}$  : on a un excès de 60 ml de HCl. Le pH sera celui

d'une solution d'un acide fort, avec  $c = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 60}{60 + 120} = \frac{0.1 \text{ M}}{3} = 3.33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

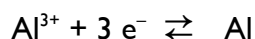
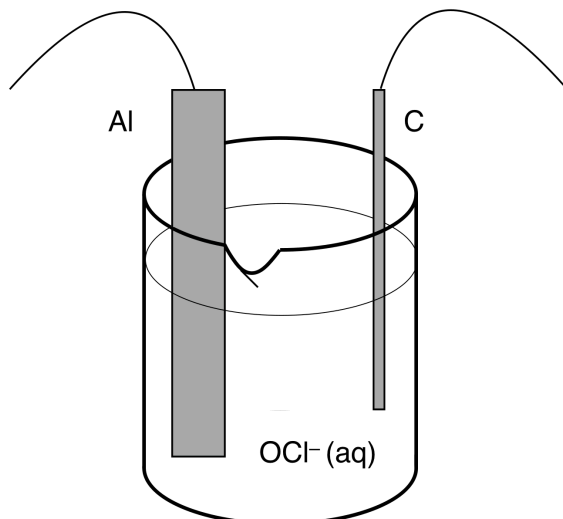
$$\text{pH} = \text{pc} = -\log \left( \frac{3.33 \cdot 10^{-2} \text{ M}}{c^0} \right) = \underline{1.47}$$

d) Tracer sur le graphique ci-dessous la courbe de titrage aussi précisément que possible. Indiquer clairement le point de départ, et les quatre autres points calculés ci-dessus. Encerclez la ou les zones où un effet tampon est attendu.

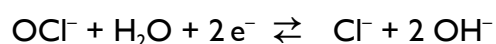


**Problème 4** [ 13 points ]

Une pile électrochimique simplifiée peut être construite avec des produits ménagers courants. Dans un gobelet contenant de l'eau de Javel – solution aqueuse basique d'hypochlorite de sodium (Na<sup>+</sup>)(OCl<sup>-</sup>) –, on trempe une électrode métallique constituée par une feuille d'aluminium pliée. Une mine de crayon en graphite, trempée dans la même solution, joue le rôle d'une seconde électrode inerte.



$$E^{\circ} = -1,66 \text{ V/ SHE } (T = 298 \text{ K})$$

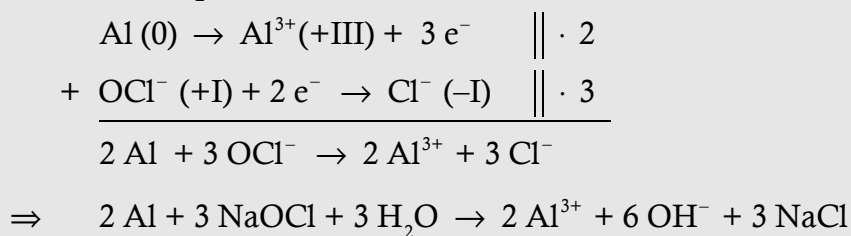


$$E^{\circ} = +0,94 \text{ V/ SHE } (T = 298 \text{ K})$$

- a) Ecrire l'équation de la réaction globale d'échange d'électrons en l'équilibrant par la méthode des nombres d'oxydation. Ecrire l'équation dans le sens spontané de gauche à droite en justifiant ce dernier.

Dans un échange d'électrons spontané, le couple rédox dont le potentiel est le plus élevé oxyde l'autre. Ici  $E^{\circ}(\text{OCl}^{-}/\text{Cl}^{-}) = +0.94 \text{ V/ SHE} > -1.66 \text{ V/ SHE} = E^{\circ}(\text{Al}^{3+}/\text{Al})$ . L'oxydant sera donc OCl<sup>-</sup> et le réducteur Al.

Dans le sens spontané:



Nombre d'électrons échangés:  $n = 6$ .

- b) Identifier l'anode et la cathode et indiquer le sens de la circulation des électrons dans la pile électrochimique débitant du courant.

Dans la pile électrochimique débitant spontanément, le processus d'oxydation a lieu sur la feuille d'aluminium. Celle-ci constitue donc l'anode.

Le processus de réduction a lieu ici sur le graphite qui représente la cathode.

⇒ anode ≡ Al      cathode ≡ graphite .

Les électrons circuleront par le circuit extérieur de l'anode d'aluminium à la cathode de graphite.

- c) Déterminer la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction globale d'échange d'électrons trouvée sous (a) à  $T = 25^\circ\text{C}$  et la force électromotrice standard de la pile.

Force électromotrice standard de la pile:  $\Delta E^0 = E^0_{\text{cathode}} - E^0_{\text{anode}}$

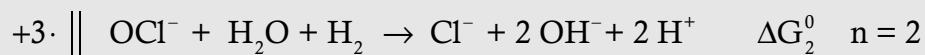
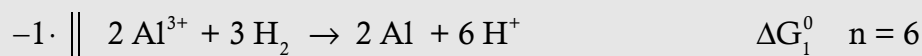
$$\Rightarrow \Delta E^0 = E^0(\text{OCl}^-/\text{Cl}^-) - E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = +0.94 \text{ V} - (-1.66 \text{ V}) = \underline{+2.60 \text{ V}}$$

$$\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 = -6 \cdot 96'485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 2.60 \text{ V} = -1.5052 \cdot 10^6 \text{ C} \cdot \text{V} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\underline{\Delta G_r^0 = -1'505.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.}$$

Le signe négatif de  $\Delta G_r^0$  montre que la réaction est bien spontanée et que l'on ne s'est donc pas trompé dans la détermination de son sens.

Autre méthode:



$$\Delta G_1^0 = -n \cdot F \cdot E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -6 \cdot 96'485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (-1.66) \text{ V} = +961.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2^0 = -n \cdot F \cdot E^0(\text{OCl}^-/\text{Cl}^-) = -2 \cdot 96'485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0.94 \text{ V} = -181.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_r^0 = 3 \cdot \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = 3 \cdot (-181.4) - 961.0 = \underline{-1'505.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\Delta E^0 = \frac{-\Delta G_r^0}{n \cdot F} = \frac{1.5052 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{6 \cdot 96'485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = \underline{2.60 \text{ V}}$$