

TEST FACULTATIF W

1ER DECEMBRE 2015

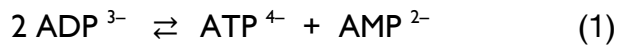
Nom: _____ Prénom: _____

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 [13 points]

La réaction suivante prend place en solution aqueuse à $T = 21^\circ\text{C}$ et $pH = 7$:



- a) En partant d'une solution initiale ne contenant que l'espèce ADP^{3-} à la concentration $c_0 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on mesure une concentration en réactif $[\text{ADP}^{3-}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ une fois l'équilibre établi.

Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1), ainsi que la variation d'enthalpie libre standard de la réaction de l' ADP^{3-} . La réaction est-elle spontanée dans le sens de la production d' ATP^{4-} ?

On postulera que la solution se comporte idéalement (coefficients d'activité de tous les solutés $\gamma = 1$).

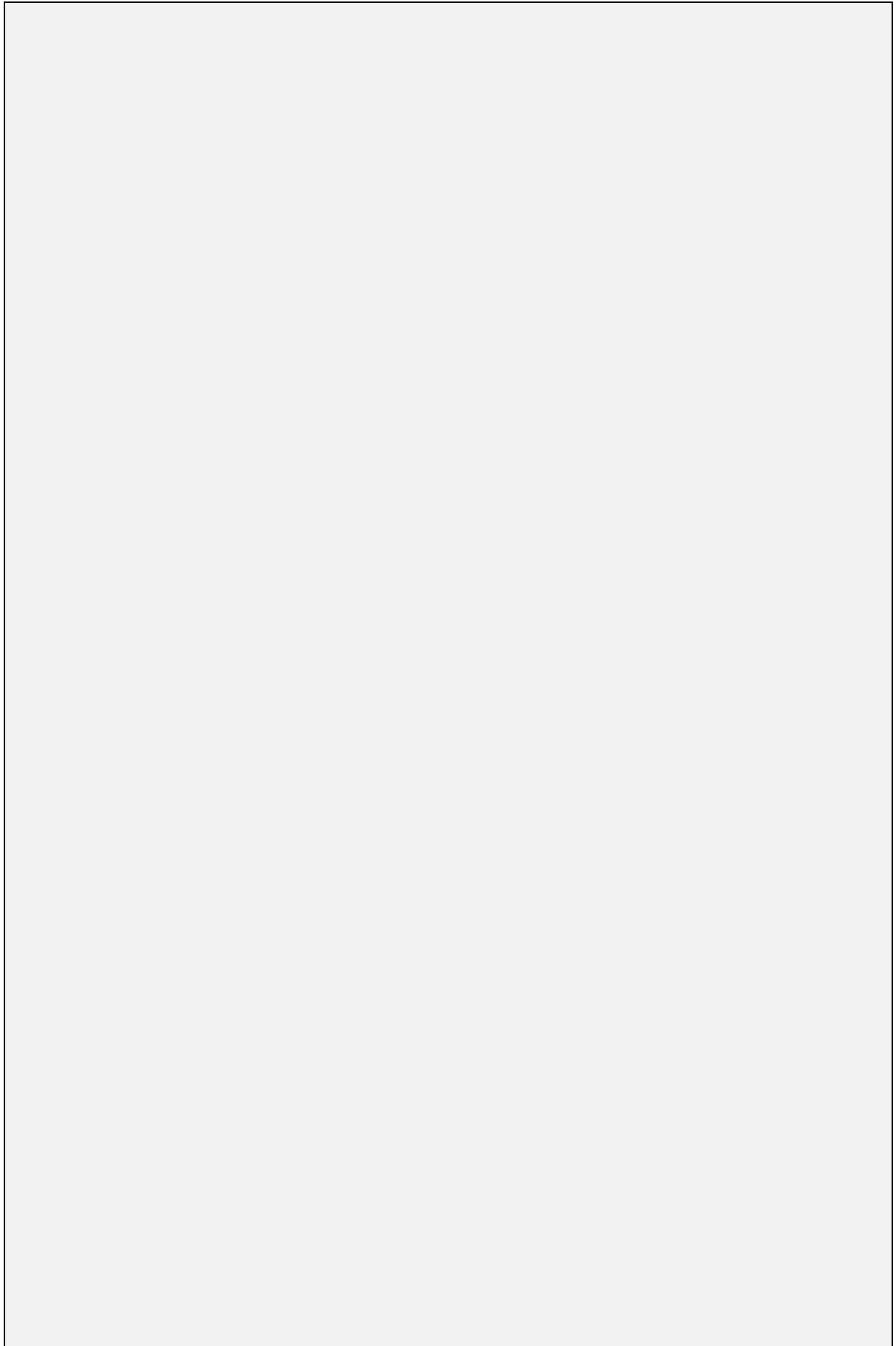
- b) Déterminer pour la réaction (1) la valeur de dG lorsque 20% de la quantité initiale d' ADP^{3-} est consommé. Dans quel sens la réaction évolue-t-elle spontanément à ce point ?

Problème 2 [39 points]

On prépare une solution constituée du mélange de 1,00 mL de HCl 10,0 M, de 100,0 mL d'une solution aqueuse $2,00 \cdot 10^{-1}$ M d'acide hypochloreux HClO ($pK_a = 7,53$) et de 1,15 mL d'acide éthanóïque CH_3COOH pur (acide acétique glacial liquide, $pK_a = 4,75$, masse volumique $\rho = 1,049 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Le volume total de la solution est ajusté dans un flacon jaugé de 200 mL par addition d'eau pure.

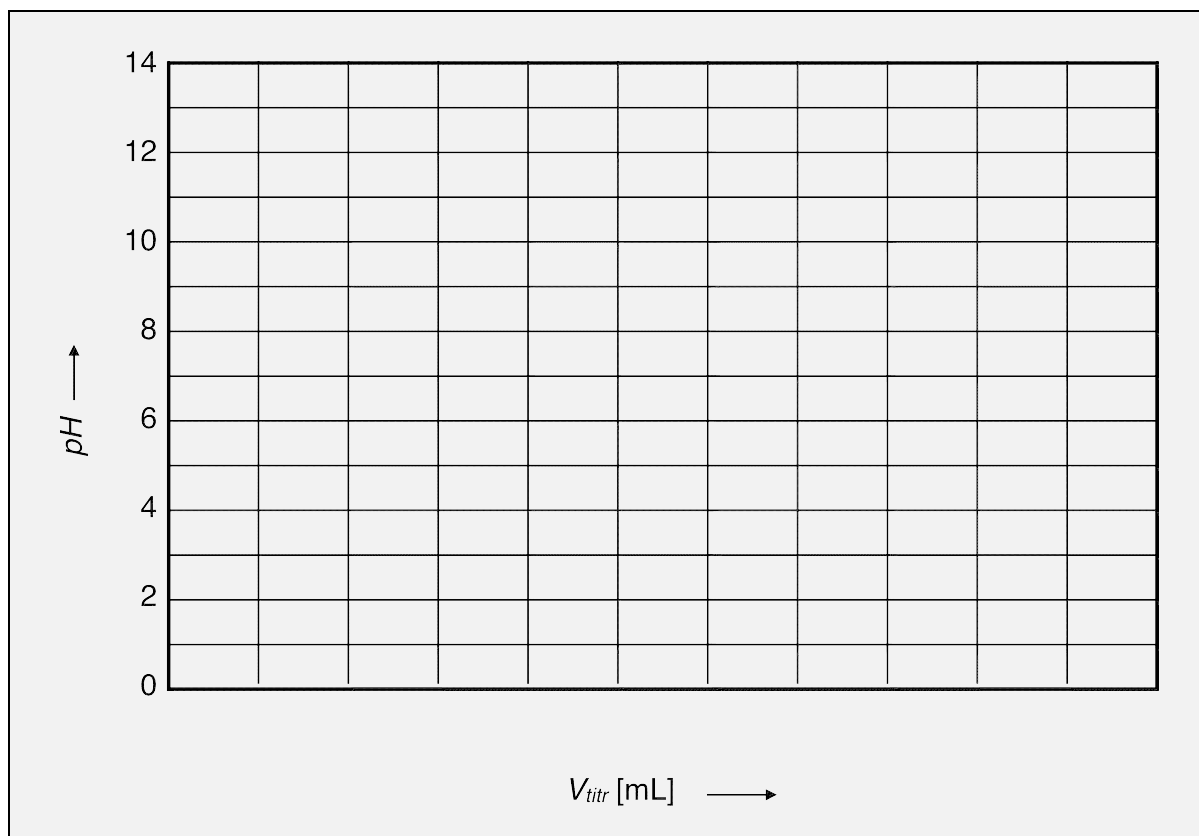
- a) On titre le mélange avec une solution de NaOH 0,500 M. Déterminer les volumes de solution titrante nécessaires pour atteindre chacun des différents points d'équivalence.

- b) Calculer le pH initial de la solution et le pH à chacun des points d'équivalence. Exprimer clairement les approximations éventuellement utilisées.



- c) De quels autres points remarquables de la courbe de titrage peut-on disposer ? Indiquer pour chacun d'eux le volume de solution titrante V_{titr} correspondant et le pH .

- d) Dessiner aussi précisément que possible la courbe de titrage en mettant en évidence les points particuliers de pH connu. Entourer la ou les zone(s) tampon.



Problème 3 [18 points]

Une pile électrochimique est constituée de deux compartiments. Le premier contient 100 mL d'une solution aqueuse de concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ du sel soluble de NiSO_4 , dans laquelle trempe une électrode de nickel. Le second compartiment contient 80 mL d'une solution aqueuse $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans laquelle trempe une électrode de plomb.

- a) Identifier l'anode et la cathode et calculer la *f.é.m.* de cette pile à $T = 21^\circ\text{C}$.

Données : $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V/ SHE}$ $E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13 \text{ V/ SHE}$

Coefficients d'activité : $\gamma(\text{Ni}^{2+}) = 0,82$; $\gamma(\text{Pb}^{2+}) = 0,17$

- b) On ajoute dans le compartiment de l'électrode de plomb 120 mL d'une solution de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 . On constate la formation d'un précipité de PbSO_4 . La f.é.m. de la pile est alors nulle. Calculer le produit de solubilité de PbSO_4 .

On admettra des coefficients d'activité unité ($\gamma = 1$) pour Pb^{2+} et SO_4^{2-} .

Fin de l'épreuve

The Modern Periodic Table of the Elements

1	Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.																18					
Hydrogen 1 H 1.01	Element name → Mercury 80 ← Atomic #																Helium 2 He 4.00					
2	Symbol → Hg																---					
	Electronegativity → 1.9																---					
	Avg. Mass ← 200.59																---					
Lithium 3 Li 6.94	Beryllium 4 Be 9.01															Boron 5 B 10.81	Carbon 6 C 12.01	Nitrogen 7 N 14.01	Oxygen 8 O 16.00	Fluorine 9 F 19.00	Neon 10 Ne 20.18	
1.0	1.5															2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	---	
Sodium 11 Na 22.99	Magnesium 12 Mg 24.31															Aluminum 13 Al 26.98	Silicon 14 Si 28.09	Phosphorus 15 P 30.97	Sulfur 16 S 32.07	Chlorine 17 Cl 35.45	Argon 18 Ar 39.95	
0.9	1.2															1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	---	
Potassium 19 K 39.10	Calcium 20 Ca 40.08															Gallium 31 Ga 69.72	Germanium 32 Ge 72.61	Arsenic 33 As 74.92	Selenium 34 Se 78.96	Bromine 35 Br 79.90	Krypton 36 Kr 83.80	
0.8	1.0															1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	3.0	
Rubidium 37 Rb 85.47	Strontium 38 Sr 87.62															Indium 49 In 114.82	Tin 50 Sn 118.71	Antimony 51 Sb 121.76	Tellurium 52 Te 127.60	Iodine 53 I 126.90	Xenon 54 Xe 131.29	
0.8	1.0															1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	2.6	
Cesium 55 Cs 132.91	Barium 56 Ba 137.33															Thallium 81 Tl 204.38	Lead 82 Pb 207.20	Bismuth 83 Bi 208.98	Polonium 84 Po (209)	Astatine 85 At (210)	Radon 86 Rn (222)	
0.7	0.9															1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	2.4	
Francium 87 Fr (223)	Radium 88 Ra (226)															Ununtrium 113 Uut (284)	Ununquadium 114 Uuq (289)	Ununpentium 115 Uup (288)	Ununhexium 116 Uuh (292)	---	---	
0.7	0.9															---	---	---	---	---	---	
*lanthanides		Lanthanum 57 La 138.91	Cerium 58 Ce 140.12	Praseodymium 59 Pr 140.91	Neodymium 60 Nd 144.24	Promethium 61 Pm (145)	Samarium 62 Sm 150.36	Europium 63 Eu 151.97	Gadolinium 64 Gd 157.25	Terbium 65 Tb 158.93	Dysprosium 66 Dy 162.50	Erbium 68 Er 167.26	Thulium 69 Tm 168.93	Ytterbium 70 Yb 173.04								
**actinides		Actinium 89 Ac (227)	Thorium 90 Th 232.04	Protactinium 91 Pa 231.04	Uranium 92 U 238.03	Nepthunium 93 Np (237)	Plutonium 94 Pu (244)	Americium 95 Am (243)	Curium 96 Cm (247)	Berkelium 97 Bk (247)	Californium 98 Cf (251)	Fermium 100 Fm (257)	Mendelevium 101 Md (258)	Nobelium 102 No (259)								