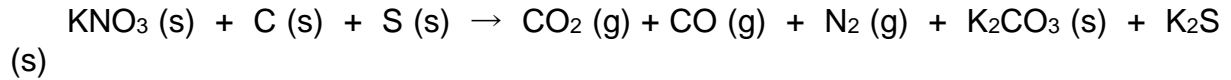


EXAMEN PROPÉDEUTIQUE**25 JANVIER 2016****CORRIGÉ****Consignes importantes**

- 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 16**.
 - On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et **signé le registre d'épreuve**.
 - 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 [16 points]

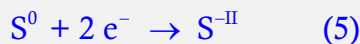
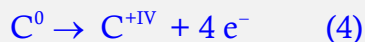
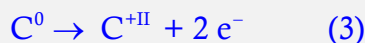
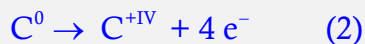
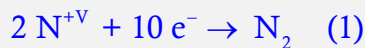
La poudre noire, utilisée comme explosif jusqu'à la fin du 19^e siècle, est constituée d'un mélange de nitrate de potassium (salpêtre), de carbone (charbon de bois) et de soufre. La combustion de la poudre se produit sans participation de l'oxygène de l'air selon la réaction (équation non équilibrée) :



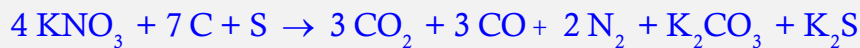
- a) Indiquer le nombre d'oxydation de chacun des éléments des réactifs et des produits et équilibrer l'équation chimique. Combien d'électrons sont échangés au cours de la réaction ?



La réaction implique l'oxydation du carbone et la réduction de l'azote et du soufre:



Equation globale = 2 ´ (1) + (5) + 3 ´ (2) + 3 ´ (3) + (4) \Rightarrow 22 électrons échangés



- b) Quel volume de gaz (considéré comme parfait) est produit par l'explosion à pression atmosphérique (1,00 atm) et à une température de 2'250°C d'un mélange de 7,00 g de nitrate de potassium, 2,00 g de carbone et 1,00 g de soufre si on néglige toute réaction avec le dioxygène de l'air ?

$$n(\text{KNO}_3) = m(\text{KNO}_3) / M(\text{KNO}_3) = 7,00 / 101,11 = 6,92 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{C}) = m(\text{C}) / M(\text{C}) = 2,00 / 12,01 = 1,66 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}) = 1,00 / 32,07 = 3,12 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Stoechiométrie} \Rightarrow n(\text{C}) = \frac{7}{4} \times n(\text{KNO}_3) = 1,75 \times 6,92 \times 10^{-2} = 1,21 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

Le carbone est donc en excès par rapport à KNO_3 .

De même, on devrait avoir: $n(S) = \frac{1}{4} \times n(KNO_3) = 0,250 \times 6,92 \times 10^{-2} = 1,73 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
Le mélange contient donc également un excès de soufre. KNO_3 est le réactif limitant.

$$\triangleright n(CO_2) = n(CO) = \frac{3}{4} \times n(KNO_3) = 0,75 \times 6,92 \times 10^{-2} = 5,19 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\triangleright n(N_2) = \frac{1}{2} \times n(KNO_3) = \frac{1}{2} \times 6,92 \times 10^{-2} = 3,46 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{tot}}(\text{gaz}) = n(CO_2) + n(CO) + n(N_2) = 2 \times 5,19 \times 10^{-2} + 3,46 \times 10^{-2} = 1,38 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

Loi des gaz parfaits $\triangleright V = \frac{n_{\text{tot}} \times R \times T}{P} = \frac{1,38 \times 10^{-1} \times 0,0821 \times (2250 + 273)}{1,00}$

$$V = \underline{28,5 \text{ L}}.$$

- c) Quelle énergie est transmise à l'environnement sous forme de travail de volume lors de l'explosion des 10 g de poudre dans les mêmes conditions et avant que les gaz produits ne refroidissent ?

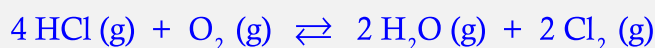
Le travail de volume w cédé par le système à l'environnement à pression et température constantes s'exprime par :

$$w = -P \cdot \Delta V = -1 \cdot 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 2,85 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = -2887,8 \text{ J} = \underline{-2,89 \text{ kJ}}.$$

Problème 2 [36 points]

La réaction de Deacon fait partie d'un processus secondaire permettant d'éliminer le chlorure d'hydrogène gazeux (HCl, appelé aussi acide chlorhydrique), lorsqu'il est produit de manière indésirable dans un premier processus chimique. La réaction prend place entre HCl (g) et le dioxygène O_2 (g) présent dans l'air, à haute température et en présence d'un catalyseur.

- a) Ecrire l'équation équilibrée de la réaction de Deacon, sachant que les produits de la réaction sont la vapeur d'eau H_2O (g) et le dichlore gazeux Cl_2 (g).



- b) A quel type de réaction la réaction de Deacon appartient-elle ? Justifier votre réponse.

La réaction est une réaction d'oxydo-réduction. Elle voit en effet l'oxygène de O_2 se réduire en passant du nombre d'oxydation (0) au nombre d'oxydation (-II) dans H_2O , tandis que le chlore (-I) de HCl est oxydé en $Cl(0)$ dans Cl_2 . Il reste au nombre d'oxydation (+I).

- c) Un mélange de 1,00 mol de chlorure d'hydrogène et de 4,00 mol d'air réagit à une température $T = 600$ K, sous une pression constante $P = 1$ atm. A l'équilibre, la fraction molaire de dichlore vaut $x(Cl_2) = 0,04$. Calculer la constante d'équilibre de la réaction réversible à $T = 600$ K.

L'air est assimilé à un mélange comprenant 20 % (en volume) de dioxygène O_2 et 80 % de diazote N_2 . Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

Le mélange initial contient $n(O_2) = 0,2 \times n(\text{air}) = 0,2 \times 4,00 = 0,80$ mol de dioxygène et $n(N_2) = 0,8 \times n(\text{air}) = 0,8 \times 4,00 = 3,20$ mol de diazote. N_2 ne participant pas à la réaction, $n(N_2)$ reste constant.

Tableau d'avancement de la réaction :

	4 HCl	O_2	N_2	2 H_2O	2 Cl_2
n_{init}	1	0,8	3,2	0	0
$Δn$	-4e	-e	0	+2e	+2e
n_{eq}	$1 - 4e$	$0,8 - e$	3,2	2e	2e

$$n_{eq}(\text{total}) = 1 - 4e + 0,8 - e + 3,2 + 2e + 2e = 5 - e$$

$$x(Cl_2) = \frac{n(Cl_2)}{n_{tot}} = 0,04 = \frac{2e}{5 - e} \quad \Rightarrow \quad 5 \times 0,04 - 0,04 \times e = 2e$$

$$\Rightarrow e \times (2 + 0,04) = 5 \times 0,04 \quad \Rightarrow \quad e = \frac{5 \times 0,04}{2 + 0,04} = 0,098 \text{ mol}$$

$$n_{eq}(HCl) = 1 - 4e = 1 - 4 \times 0,098 = 0,608 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow x(HCl) = \frac{n_{eq}(HCl)}{n_{tot}} = \frac{0,608}{5 - 0,098} = 0,124$$

$$n_{\text{eq}}(\text{O}_2) = 0,8 - e = 0,702 \text{ mol} \quad \Rightarrow \quad x(\text{O}_2) = 0,143$$

$$n_{\text{eq}}(\text{H}_2\text{O}) = n_{\text{eq}}(\text{Cl}_2) = 2e = 2 \times 0,098 = 0,196 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{HCl}) = 0,04 \text{ (donnée).}$$

$$\text{Constante d'équilibre: } K = \frac{a(\text{H}_2\text{O})^2 \times a(\text{Cl}_2)^2}{a(\text{HCl})^4 \times a(\text{O}_2)}$$

$$\text{Comme } P_{\text{tot}} = \text{cste} = P^0 = 1 \text{ atm, on a: } a_i = P_i / P^0 = x_i$$

$$\Rightarrow K = \frac{x(\text{H}_2\text{O})^2 \times x(\text{Cl}_2)^2}{x(\text{HCl})^4 \times x(\text{O}_2)} = \frac{(0,04)^2}{(0,124)^4 \times 0,143} = \underline{0,076}.$$

- d) Déterminer l'enthalpie libre standard molaire (par rapport à HCl) de la réaction à $T = 600 \text{ K}$. La réaction est-elle spontanée dans ces conditions ?

Pour la réaction de 4,00 mol de HCl:

$$\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -8,314 \cdot 600 \cdot \ln(0,076) = +12'855 \text{ J.}$$

$$\text{Pour 1 mol de HCl : } \Delta G_r^0 = 12'855 / 4 = \underline{+ 3,21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

$$\Delta G_r^0 > 0 \Rightarrow \underline{\text{la réaction n'est pas spontanée.}}$$

- e) A partir des données thermodynamiques à $T = 25^\circ\text{C}$ reportées ci-dessous, calculer l'enthalpie standard molaire (par rapport à HCl) de la réaction de Deacon à $T = 600\text{ K}$. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

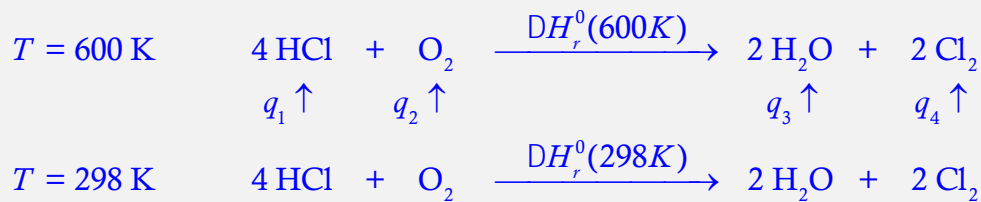
$T = 25^\circ\text{C}$	HCl (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)	Cl ₂ (g)
$\Delta H_f^0 [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-92,31		-241,82	
$C_{P,m} [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	29,12	29,36	31,58	33,91

Pour la réaction de 4,00 mol de HCl à $T = 298\text{ K}$:

Loi de Hess : $\Delta H_r^0 (298\text{ K}) = 2 \cdot (-241,82) + 2 \cdot (0) - 4 \cdot (-92,31) - 1 \cdot (0)$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0 (298\text{ K}) = -114,40\text{ kJ}.$$

Cycle thermodynamique :



$$q_1 + q_2 + \Delta H_r^0(600\text{ K}) = \Delta H_r^0(298\text{ K}) + q_3 + q_4$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0(600\text{ K}) = \Delta H_r^0(298\text{ K}) - q_1 - q_2 + q_3 + q_4$$

$$q_1 = 4 \cdot C_{P,m}(\text{HCl}) \cdot \Delta T = 4 \cdot 29,12 \cdot (600 - 298) = 35,18\text{ kJ}$$

$$q_2 = 1 \cdot C_{P,m}(\text{O}_2) \cdot \Delta T = 29,36 \cdot 302 = 8,87\text{ kJ}$$

$$q_3 = 2 \cdot C_{P,m}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T = 2 \cdot 31,58 \cdot 302 = 19,07\text{ kJ}$$

$$q_4 = 2 \cdot C_{P,m}(\text{Cl}_2) \cdot \Delta T = 2 \cdot 33,91 \cdot 302 = 20,48\text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H_r^0(600\text{ K}) = -114,40 - 35,18 - 8,87 + 19,07 + 20,48 = -118,90\text{ kJ}$$

$$\text{Pour 1 mol de HCl : } \Delta H_r^0(600\text{ K}) = -118,90 / 4 = \underline{-29,73\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

$$\Delta H_r^0 < 0 \Rightarrow \underline{\text{la réaction est exothermique.}}$$

- f) Calculer la valeur de l'entropie molaire standard de la réaction à $T = 600$ K. Pouvait-on prédire le signe de ΔS_r^0 ? Justifier la réponse.

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 \Rightarrow \Delta S_r^0 = \frac{\Delta H_r^0 - \Delta G_r^0}{T}$$

$$\Delta S_r^0 = \frac{-29,73 \cdot 10^3 - 3,21 \cdot 10^3}{600} = -54,90 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$\Delta S_r^0 < 0$ était prévisible car la réaction implique une diminution du nombre de moles de gaz de 5 à 4 et donc une diminution de l'entropie.

Problème 3 [15 points]

On agite simultanément un grand excès de PbSO_4 (s) et Ag_2SO_4 (s) dans de l'eau pure jusqu'à obtention d'une solution saturée des deux sels. Les valeurs des produits de solubilité de PbSO_4 et Ag_2SO_4 sont respectivement de $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$.

- a) On désire déterminer exactement les concentrations de Pb^{2+} et Ag^+ en solution. Etablir le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations dont la résolution est nécessaire. On supposera que les coefficients d'activité de toutes les espèces en solution ont pour valeur $\gamma = 1$.

Le problème peut être simplifié si on considère que le sulfate de plomb est beaucoup moins soluble que le sulfate d'argent. Calculer $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Pb}^{2+}]$ et vérifier *a posteriori* la validité de l'approximation utilisée.

Le problème comporte 3 inconnues: $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$. La résolution passe donc par l'établissement d'un système de 3 équations:

$$(1) \quad [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] / (c^0)^2 = K_{s1} = 1,6 \times 10^{-8}$$

$$(2) \quad [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{SO}_4^{2-}] / (c^0)^3 = K_{s2} = 1,5 \times 10^{-5}$$

$$(3) \quad 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \times [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Ag}^+] \quad (\text{bilan de charges})$$

Le système se réduit à une équation du 3e degré, difficile à résoudre.

Si Ag_2SO_4 est beaucoup plus soluble que PbSO_4 , les anions SO_4^{2-} en solution ne proviendront pratiquement que de la dissolution du sulfate d'argent.

Le bilan de charges (3) devient ainsi: $2 \times [\text{SO}_4^{2-}] \gg [\text{Ag}^+]$.

$$\text{De (2), on tire : } [\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{s2} \times (c^0)^3}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 4 \times [\text{SO}_4^{2-}]^2 \Rightarrow K_{s2} = 4 \times [\text{SO}_4^{2-}]^3 / (c^0)^3$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = c^0 \times \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{4}} = 1,55 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Ag}^+] \gg 2 \times [\text{SO}_4^{2-}] = \underline{3,11 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}}.$$

$$\text{De (1), on tire : } [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{s1} \times (c^0)^2}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \times 10^{-8} \text{ M}}{1,55 \times 10^{-2}} = \underline{1,03 \times 10^{-6} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}}.$$

La proportion des anions provenant de la dissolution de PbSO_4 est :

$$\frac{1,03 \cdot 10^{-6}}{1,55 \cdot 10^{-2}} \approx 7 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \text{ce qui est clairement négligeable.}$$

- b) A la solution saturée préparée précédemment, on ajoute de l'acide sulfurique H_2SO_4 à raison d'une concentration de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que deviennent les valeurs des concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Pb}^{2+}]$? Par simplification, on considérera H_2SO_4 comme un acide fort pour ses deux dissociations et on admettra que la solution est idéale.

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ acide diprotique fort } \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}.$$

Cette concentration est très grande par rapport à l'apport en anions sulfate de la dissolution des deux sels.

$$\text{De (2), on tire : } [\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{s2} \times (c^0)^3}{[\text{SO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2} \times (c^0)^3}{[\text{SO}_4^{2-}]}}$$

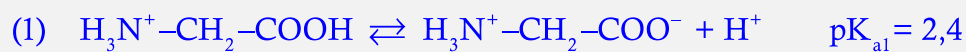
$$[\text{Ag}^+] = c^0 \times \sqrt{\frac{1,5 \times 10^{-5}}{1,0}} = \underline{3,87 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}}.$$

$$\text{De même, on tire de (1) : } [\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{s1} \times (c^0)^2}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \times 10^{-8}}{1,0} = \underline{1,6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

Problème 4 [20 points]

La glycine est un acide aminé qui, dans sa forme neutre, a pour formule $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. En solution aqueuse, la constante d'acidité de la fonction carboxylique est donnée par $\text{pK}_{a1} = 2,4$ alors que la constante de basicité du groupe amine est donnée par $\text{pK}_{b2} = 4,3$.

- a) Ecrire les deux équilibres acide-base correspondants et calculer la valeur de pK_{a2} .



$$\text{pK}_{a2} = \text{pK}_e - \text{pK}_{b2} = 14,0 - 4,3 = \underline{9,7}.$$

- b) On considère une solution aqueuse de glycine $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans sa forme diacide. Quelle est la valeur de son pH ? Justifier une éventuelle approximation.

Forme diacide : $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$

$\text{pK}_{a1} \quad \text{pK}_{a2} \quad \supset$ le second équilibre de déprotonation peut être négligé.

Le problème se réduit donc au cas d'un monoacide avec $\text{pK}_{a1} = 2,4$.

Le critère $\text{pc} < \text{pK}_{a1} - 1$ est bien rempli. On a en effet: $\text{pc} = -\log(c_a/c^0) = 1 < 2,4 - 1$.

On peut donc *a priori* utiliser la formule approchée d'un monoacide faiblement dissocié:

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1} + \text{pc}) = \frac{1}{2} (2,4 + 1) = \underline{1,7}.$$

- c) Quel est le pH d'une solution aqueuse $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'un sel de glycinate de sodium ?

L'anion glycinate ne peut être que la forme dibasique de la glycine (seule espèce chargée négativement). Le pH est dicté ici par la protonation de la base $-NH_2$, dont le $pK_b = pK_{b2} = 4,3$.

Le critère $pc < pK_{b2} - 1$ étant vérifié ($1 < 3,3$), on peut a priori utiliser la formule approchée du pH d'une base monoprotique faible:

$$pH \approx 7 + \frac{1}{2} (pK_{a2} - pc) = 7 + \frac{1}{2} (9,7 - 1) = \underline{11,4}.$$

- d) On considère une solution aqueuse de glycine dans sa forme zwitterionique neutre, suffisamment concentrée pour qu'on puisse négliger les ions H^+ et OH^- provenant de l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau. Quel est le pH de cette solution ?

Forme zwitterionique neutre : $H_3N^+-CH_2-COO^-$.

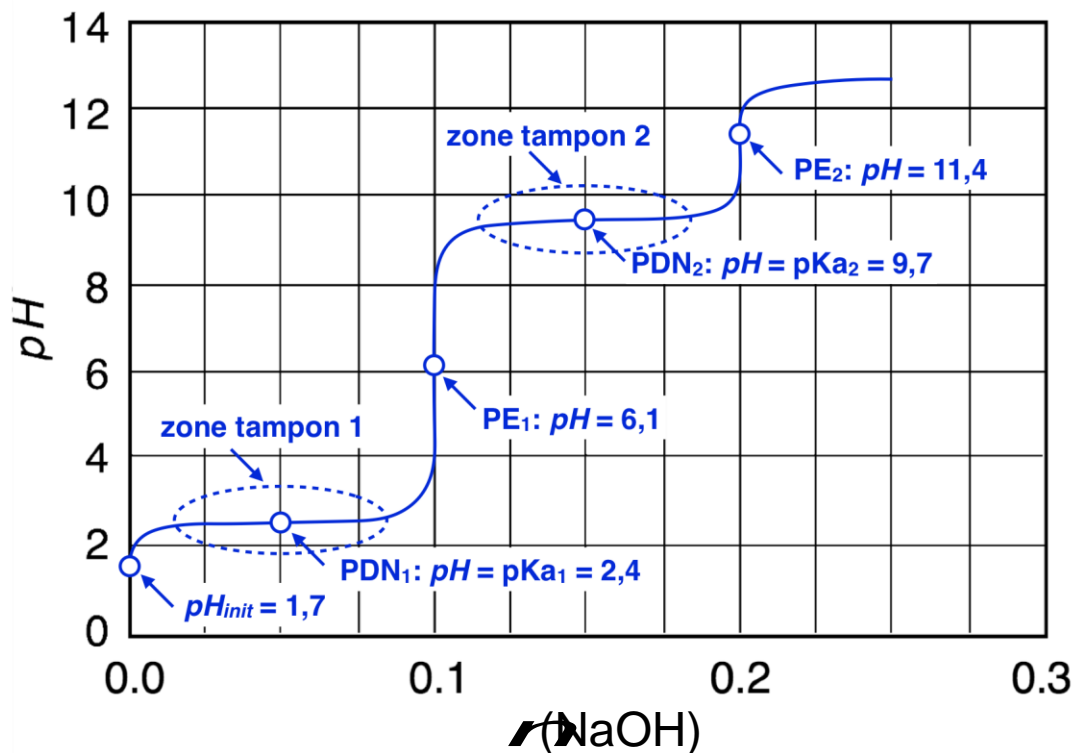
En solution, un équilibre s'établit entre cette espèce et les formes respectivement diacide (A) et di-basique (B).

L'électroneutralité de la solution impose que les espèces A et B soient équimolaires.

On peut donc *a priori* employer la formule approchée:

$$pH \approx \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) = \frac{1}{2} (2,4 + 9,7) = \underline{6,1}.$$

- e) On titre 1 litre de la solution du point (b) par une solution de NaOH concentrée. Tracer aussi précisément que possible sur le graphique ci-dessous la courbe de titrage, en plaçant les points correspondant à $n(\text{NaOH}) = 0,0 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,15$ et $0,2$ mol. On négligera l'effet de dilution dû à l'addition de la solution de soude. Indiquer clairement le ou les points d'équivalence (PE) et le ou les points de demi-neutralisation (PDN). Encercler la ou les zones où un effet tampon est attendu.

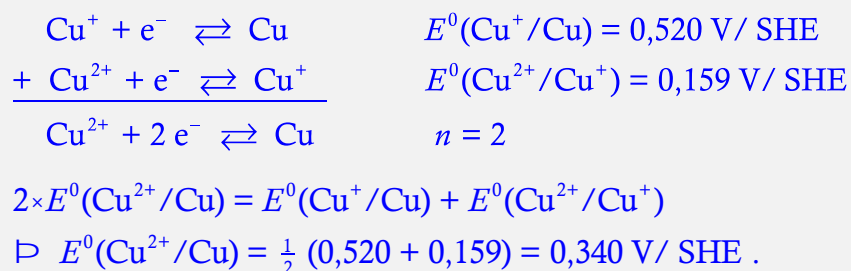


Problème 5 [17 points]

On verse dans un bécher en verre 250 ml d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre $CuSO_4$ 4×10^{-2} M et 250 ml d'une solution de sulfate d'argent Ag_2SO_4 10^{-2} M. On dépose au fond du bécher une pièce de cuivre de 3,05 g et une pièce d'argent pur de 2,80 g en prenant garde que ces deux pièces métalliques ne se touchent pas.

Données : $E^0 (Ag^+/Ag) = 0,800$ V / SHE ; $E^0 (Cu^+/Cu) = 0,520$ V / SHE
 $E^0 (Cu^{2+}/Cu^+) = 0,159$ V / SHE
 $T = 20^\circ C$; $\gamma (Ag^+) \approx \gamma (Cu^{2+}) \approx 1$

- a) Ecrire l'équation chimique équilibrée de la réaction globale. Etablir le sens spontané de la réaction en comparant les potentiels standard des couples redox concernés.



$E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) < E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) \supset$ dans les conditions standard, Ag^+ est l'oxydant.

Dans le sens spontané, on aura donc :



b) Calculer le quotient réactionnel initial et la constante d'équilibre de la réaction.

$$a(\text{Cu}^{2+}) = g(\text{Cu}^{2+}) \times [\text{Cu}^{2+}] / c^0 = 1 \times \frac{4 \times 10^{-2} \times 250}{250 + 250} = 2 \times 10^{-2}$$

$$a(\text{Ag}^+) = g(\text{Ag}^+) \times [\text{Ag}^+] / c^0 = 1 \times \frac{2 \times 10^{-2} \times 250}{250 + 250} = 10^{-2}$$

$$Q = \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Ag}^+)^2} = \frac{2 \times 10^{-2}}{(10^{-2})^2} = \underline{200} .$$

$$\Delta G_r^0 = -n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Rightarrow K = \exp \left[\frac{n \cdot \mathcal{F} \cdot \Delta E^0}{R \cdot T} \right] = \exp \left[\frac{n \cdot \mathcal{F} \cdot \{ E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - E^0(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) \}}{R \cdot T} \right]$$

$$\Rightarrow K = \exp \left[\frac{2 \cdot 96485 \cdot \{ 0,800 - 0,340 \}}{8,314 \cdot 293} \right] = \exp (36,44) = \underline{6,7 \cdot 10^{15}} .$$

c) On laisse évoluer la réaction jusqu'à l'équilibre. Quelles seront les concentrations finales respectives des ions Cu^{2+} et Ag^+ en solution ?

La valeur de la constante K est très élevée. La réaction est donc pratiquement totale.

$\supset \text{Ag}^+$ sera entièrement réduit en Ag à condition que Ag^+ soit le réactif limitant.

Il faut donc vérifier que la pièce de Cu, qui va s'oxyder simultanément pour produire des ions Cu^{2+} , soit de masse suffisante.

La réduction totale de n mol d' Ag^+ requière l'oxydation de $n/2$ mol de Cu.

$$n = c(\text{Ag}^+) \times V = 2 \times 10^{-2} \times 0,25 = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\supset m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = (n/2) \times M(\text{Cu}) = 2,5 \times 10^{-3} \times 63,55 = 0,159 \text{ g.}$$

La pièce de 3,05 g est donc largement suffisante.

$$\supset [\text{Ag}^+]_{\text{final}} = \underline{0 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}}.$$

$$\supset [\text{Cu}^{2+}]_{\text{final}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{initial}} + n(\text{Cu}) / V_{\text{tot}} = 2 \times 10^{-2} + \frac{2,5 \times 10^{-3}}{0,500} = \underline{2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}}.$$

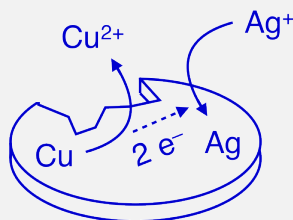
- d) Identifier la cathode et l'anode. Que se produit-il en solution et à la surface des deux pièces de métal respectives ? Justifier votre réponse.

La pièce de cuivre s'oxyde en surface et libère en solution des ions Cu^{2+} . Elle constitue donc l'anode.

Les électrons libérés dans le cuivre ne peuvent cependant pas parvenir à la pièce d'Ag, puisqu'il n'y a pas de contact électrique entre les deux métaux.

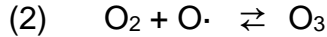
La réduction des ions Ag^+ et le dépôt d'Ag métallique doit donc avoir lieu sur la pièce de cuivre. Celle-ci constitue donc également la cathode.

Il ne se passe rien sur la pièce d'argent.

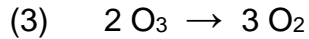


Problème 6 [15 points]

L'ozone O_3 est formé dans la stratosphère par le mécanisme photochimique suivant :



L'ozone ainsi formé se décompose selon la réaction globale simplifiée :

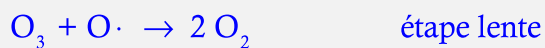
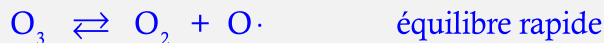
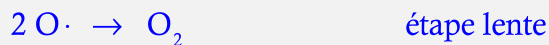


On a déterminé expérimentalement que la loi de vitesse de cette dernière réaction est de la forme :

$$(4) \quad v = k' \cdot P(O_3)^2 / P(O_2) .$$

- a) Proposer un mécanisme en deux étapes pour cette réaction, comprenant une première réaction élémentaire réversible rapide suivie d'une seconde étape lente. Vérifier que le mécanisme corresponde bien à la loi de vitesse donnée.

Les mécanismes A et B suivants sont tous deux plausibles. On pourra, cependant, distinguer le mécanisme réel en déterminant pour chacun d'eux la loi de vitesse et en la comparant à la donnée.

Mécanisme AMécanisme BMécanisme A

Loi de vitesse de l'étape lente cinétiquement déterminante:

$$v = k \times P(O_3) \times P(O\cdot)$$

La constante d'équilibre de la première étape s'écrit par ailleurs:

$$K = \frac{P(O_2) \times P(O\cdot)}{P(O_3)} , \text{ d'où l'on tire: } P(O\cdot) = \frac{K \times P(O_3)}{P(O_2)}$$

$$\Rightarrow v = k \times P(O_3) \times \frac{K \times P(O_3)}{P(O_2)} = k' \times \frac{P(O_3)^2}{P(O_2)}$$

La loi de vitesse correspond bien à la donnée. Le mécanisme réactionnel correspond donc au mécanisme A.

Mécanisme B

Loi de vitesse correspondant à la seconde étape lente, cinétiquement déterminante:

$$v = k \times P(O_x)^2$$

La constante de vitesse de l'équilibre rapide s'écrit par ailleurs :

$$K = \frac{P(O_2)^2 \times P(O_x)^2}{P(O_3)^2} \Rightarrow P(O_x)^2 = \frac{K \times P(O_3)^2}{P(O_2)^2}$$

$$\Rightarrow v = k \times \frac{K \times P(O_3)^2}{P(O_2)^2} = k' \times \frac{P(O_3)^2}{P(O_2)^2}$$

La loi de vitesse ainsi déterminée pour le mécanisme B ne correspond pas à la donnée. Le mécanisme B n'est pas celui qui prend place en réalité et le mécanisme A est donc le seul qui semble être en accord avec l'expérience.

- b) Pour étudier en laboratoire la réaction de décomposition de l'ozone, on utilise une cellule fermée de 200 cm³ contenant du dioxygène pur sous une pression de 0,2 atm à $T = 21^\circ\text{C}$. On injecte alors à l'intérieur de la cellule 0,1 cm³ d'ozone à la même pression. On observe par spectrométrie infrarouge une diminution de 97,8 % de la concentration d'ozone dans la cellule en une minute. Quelle est la valeur de la constante de vitesse k' de la loi de vitesse (4) à cette température ?

$$P(O_2)_{\text{init}} = 0,2 \text{ atm}$$

$$P(O_3)_{\text{init}} = \frac{0,2 \text{ atm} \times 0,1 \text{ mL}}{200,0 \text{ mL}} = 10^{-4} \text{ atm}$$

$$P(O_2)_{\text{init}} \quad P(O_3)_{\text{init}} \Rightarrow P(O_2) \text{ ne variera pratiquement pas au cours de la réaction.}$$

$P(O_2)$ peut donc être englobée dans la constante de vitesse. La loi de vitesse devient :

$$v = k' \times \frac{P(O_3)^2}{P(O_2)} = k'' \times P(O_3)^2, \text{ loi de deuxième ordre, avec } k'' = k' / P(O_2).$$

Loi de vitesse intégrée de 2e ordre:

$$\frac{1}{P(O_3)_t} = \frac{1}{P(O_3)_0} + k'' \cdot t \Rightarrow k'' = \left[\frac{1}{P(O_3)_t} - \frac{1}{P(O_3)_0} \right] / t$$

$$k'' = \left[\frac{1}{(1 - 0,978) \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{10^{-4}} \right] / 60 = 7409 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k' = k'' \times P(O_2) = 7409 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 0,2 \text{ atm} = \underline{1'481,8 \text{ s}^{-1}}.$$

- c) La même expérience menée à une température de -50°C n'aboutit à la disparition que de 0,02 % de l'ozone après une minute. Quelle est la valeur de l'énergie d'activation de la réaction ?

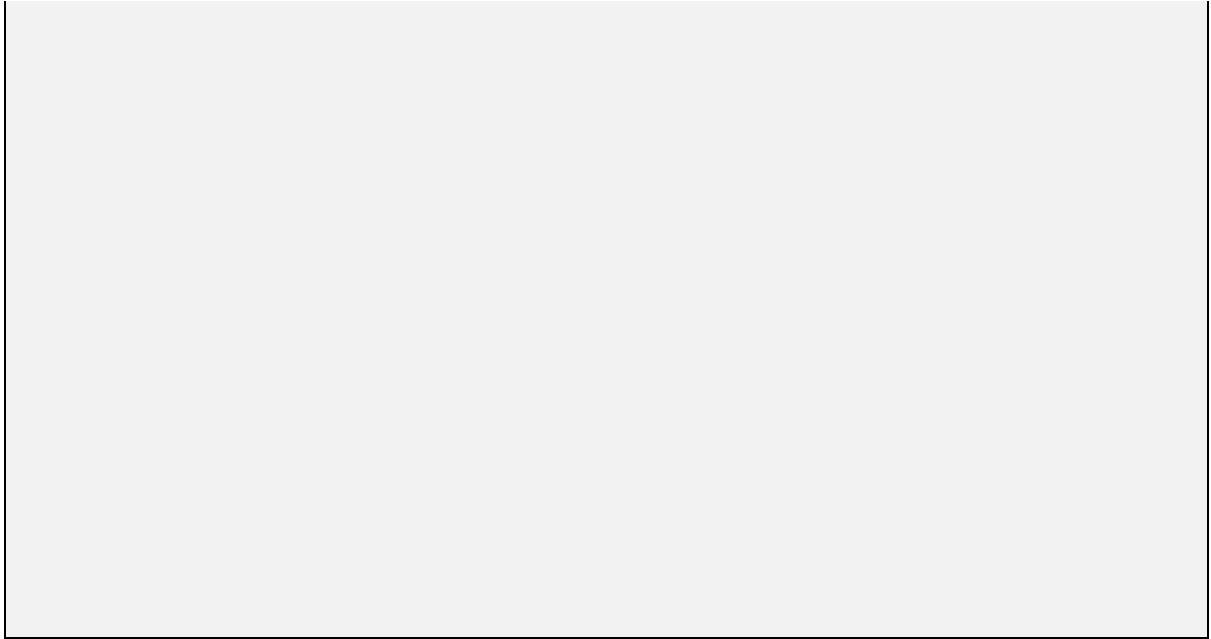
$$k'' = \left[\frac{1}{(1 - 2 \cdot 10^{-4}) \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{10^{-4}} \right] / 60 = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Loi d'Arrhenius:

$$\ln(k_2 / k_1) = \frac{DU^\ddagger}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow DU^\ddagger = R \cdot \ln(k_2 / k_1) / \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

En prenant $k_1 = k''(294 \text{ K}) = 7409 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_2 = k''(223 \text{ K}) = 3,33 \times 10^{-2} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient :

$$DU^\ddagger = 8,314 \cdot \ln(3,33 \cdot 10^{-2} / 7409) / \left(\frac{1}{294} - \frac{1}{223} \right) = \underline{94,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$



Fin de l'épreuve