

EXAMEN PROPÉDEUTIQUE**27 JANVIER 2017****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 15.**
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et signé le registre des participants.
- 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 [10 points]

Un litre d'un mélange gazeux de méthane CH_4 et de dioxygène O_2 à une température de $25,000^\circ\text{C}$ et à une pression de 740 Torr est brûlé à pression constante dans un calorimètre parfaitement isolant dont la capacité calorifique totale (calorimètre + contenu) est de $5267 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. La combustion complète du méthane ne produit que du gaz carbonique CO_2 et de l'eau liquide. Elle provoque une élévation de la température du calorimètre de $0,667^\circ\text{C}$. Quelle est la fraction molaire de CH_4 dans le mélange initial ?

Données : Entre 25°C et 26°C :

$$\Delta H_f^0 (\text{CH}_4) = -74,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H_{\text{vap}}^0 (\text{H}_2\text{O}) = +44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\text{Loi de Hess: } \Delta H_r^0 = 2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta H_f^0 (\text{CH}_4) - 2 \cdot 0$$

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta H_{\text{vap}}^0 (\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot (-241,8) - 2 \cdot (44,0) + (-393,5) - (-74,6) = -890,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{CH}_4)$$

$$\text{Chaleur reçue par le calorimètre: } q = C_p \cdot \Delta T = 5267 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 0,667 \text{ K} = 3,51 \text{ kJ}$$

A pression constante, l'enthalpie cédée par la réaction

$$\Delta H_r = -q = -3,51 \text{ kJ} = n (\text{CH}_4) \cdot \Delta H_r^0$$

$$\Rightarrow n (\text{CH}_4) = \frac{-q}{\Delta H_r^0} = \frac{-3,51 \text{ kJ}}{890,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Approximation des gaz parfaits:

$$P (\text{CH}_4) \times V = n (\text{CH}_4) \times R \times T \Rightarrow P (\text{CH}_4) = \frac{n (\text{CH}_4) \times R \times T}{V}$$

$$P (\text{CH}_4) = \frac{3,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 62,36 \text{ L} \cdot \text{Torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ L}}$$

$$P (\text{CH}_4) = 73,22 \text{ Torr}$$

Fraction molaire de CH_4 :

$$x (\text{CH}_4) = \frac{P (\text{CH}_4)}{P} = \frac{73,22 \text{ Torr}}{740 \text{ Torr}} = \underline{\underline{0,099}}.$$

$$x(\text{O}_2) = 1 - x(\text{CH}_4) = 1 - 0,099 = 0,901.$$

La stoechiométrie de la réaction de combustion impose que $x(\text{O}_2) \geq 2 \times x(\text{CH}_4)$.

Cette condition est vérifiée ici. CH_4 est donc bien le réactif limitant et O_2 est présent en large excès.

Problème 2 [11 points]

L'enthalpie et l'entropie molaires standard de la réaction d'autoprotolyse de l'eau sont pratiquement indépendantes de la température. Calculer le pH et le pOH de l'eau pure à la température d'ébullition $T = 100^\circ\text{C}$ et sous une pression de 1 bar.

<u>Données :</u>	$\Delta H_f^\circ [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$S^\circ [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$	- 285,58	+ 69,95
$\text{H}^+ (\text{aq})$	0,00	0,00
$\text{OH}^- (\text{aq})$	- 229,99	- 10,5

Réaction d'autoprotolyse de l'eau: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

La constante d'équilibre de la réaction est égale au produit ionique

$$K_e = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) \approx [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2$$

Condition d'électroneutralité : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\Rightarrow K_e = [\text{H}^+]^2 / (c^0)^2 \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_e \cdot (c^0)^2} = c^0 \cdot \sqrt{K_e}$$

$$\Rightarrow pH = pOH = -\log([\text{H}^+] / c^0) = -\log(K_e^{-1/2}) = \frac{1}{2} pK_e.$$

Lien entre la constante d'équilibre de la réaction et sa thermodynamique:

$$K_e = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^\circ}{R \cdot T}\right), \text{ avec } \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ$$

$$\text{Loi de Hess: } \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{OH}^-) - \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta H_r^\circ = 0 + (-229,99) - (-285,58) = +55,59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On vérifie que la réaction, qui correspond à la rupture d'une liaison H-O, est bien endothermique ($\Delta H_r^\circ > 0$).

$$\text{Loi de Hess: } \Delta S_r^\circ = S^\circ(\text{H}^+) + S^\circ(\text{OH}^-) - S^\circ(\text{H}_2\text{O})$$

$$\Delta S_r^\circ = 0 + (-10,5) - 69,95 = -80,45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Rightarrow DG_r^0 = +55,59 \times 10^3 - (100 + 273,15) \cdot (-80,45) = +8,56 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_c = \exp \left(\frac{-DG_r^0}{R \cdot T} \right) = \exp \left\{ \frac{-8,56 \times 10^4}{8,31 \cdot (90 + 273,15)} \right\} = \exp(-27,61) = 1,02 \times 10^{-12}$$

$$\Rightarrow pK_c = -\log(1,02 \times 10^{-12}) = 11,99$$

$$\Rightarrow pH = pOH = 0,5 \cdot 11,99 = \underline{\underline{6,00}}.$$

Problème 3 [19 points]

Dans un récipient initialement sous vide de volume $V = 1,00 \text{ L}$, maintenu à une température $T = 30^\circ\text{C}$, on introduit $3,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ de $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$. Dans ces conditions, $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$ se dissocie lentement selon l'équation : $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

- a) Sachant qu'à l'équilibre, la pression totale dans le récipient est de $1,40 \text{ atm}$, calculer la proportion α de N_2O_4 finalement dissocié.

Soit u le nombre de moles de N_2O_4 dissocié une fois l'équilibre atteint. On peut établir le tableau d'avancement suivant :

	N_2O_4	\rightleftharpoons	2NO_2
n_0	0,0350		0
Δn	$-u$		$+2u$
$n_{\text{éq.}}$	$0,0350 - u$		$2u$

A l'équilibre, le nombre total n_{tot} de moles de gaz est donné par la loi des gaz parfaits :

$$P_{\text{tot}} \times V = n_{\text{tot}} \times R \times T \quad \Rightarrow \quad n_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{tot}} \times V}{R \times T} = \frac{1,40 \text{ atm} \times 1,0 \text{ L}}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 303 \text{ K}}$$

$$n_{\text{tot}} = 5,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

Selon le tableau d'avancement, on a d'autre part : $n_{\text{tot}} = 0,0350 - u + 2u = 0,0350 + u$

$$\Rightarrow u = n_{\text{tot}} - 0,0350 = 5,63 \cdot 10^{-2} - 3,50 \cdot 10^{-2} = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

La proportion de réactif dissocié est finalement donnée par :

$$\alpha = \frac{u}{n_0} = \frac{2,13 \cdot 10^{-2}}{3,50 \cdot 10^{-2}} = \underline{\underline{0,61}}.$$

- b) La réaction de dissociation de N_2O_4 est caractérisée par une enthalpie molaire standard

$\Delta H_r^0 = 57,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, pratiquement indépendante de la température. Déterminer la constante d'équilibre de la réaction à $T = 30^\circ\text{C}$ et à $T = 180^\circ\text{C}$.

$$\text{A } T = 30^\circ\text{C} = 303,15 \text{ K}$$

$$K_{303 \text{ K}} = \frac{P(\text{NO}_2)^2}{P(\text{N}_2\text{O}_4) \times P^0}$$

$$P(\text{NO}_2) = \frac{n(\text{NO}_2) \times P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{2u \times P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{2 \times 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 1,40 \text{ atm}}{5,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 1,06 \text{ atm}$$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{(n_0 - u) \times P_{\text{tot}}}{n_{\text{tot}}} = \frac{1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 1,40 \text{ atm}}{5,63 \cdot 10^{-2} \text{ mol}} = 0,34 \text{ atm}$$

$$\Rightarrow K_{303 \text{ K}} = \frac{(1,06)^2}{0,34} = \underline{\underline{3,30}}.$$

$$\text{A } T = 180^\circ\text{C} = 453,15 \text{ K}$$

$$\text{Loi de van't Hoff : } \ln K_{453 \text{ K}} = \ln K_{303 \text{ K}} + \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{303,15 \text{ K}} - \frac{1}{453,15 \text{ K}} \right)$$

$$\ln K_{453 \text{ K}} = \ln(3,30) + \frac{57,2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{303,15 \text{ K}} - \frac{1}{453,15 \text{ K}} \right) = 8,72$$

$$\Rightarrow K_{453 \text{ K}} = \exp(8,72) = \underline{\underline{6,10 \times 10^3}}.$$

Problème 4 [49 points]

Un récipient d'un litre d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH pur de concentration initiale $c_0 = 10^{-1}$ M est laissé ouvert pendant plusieurs jours. En contact avec l'air à une pression $P = 1$ atm, la solution absorbe du dioxyde de carbone CO_2 présent dans l'atmosphère selon les réactions :

- 1) $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq})$
- 2) $\text{H}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Données : H_2CO_3 : $\text{pK}_{a1} = 6,37$; $\text{pK}_{a2} = 10,25$. $T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1,0$ atm.

- a) Enumérer toutes les espèces présentes dans la solution de NaOH ainsi polluée par le CO_2 et écrire le système d'équations dont la résolution permettrait de calculer exactement le pH de la solution obtenue. On désignera par c_c la concentration analytique totale des espèces contenant du carbone.

NaOH est une base forte : $\text{NaOH} (\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{OH}^- (\text{aq})$

CO_3^{2-} est une base diprotique faible qui se protone selon les deux équilibres:

- (1) $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$
- (2) $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

On aura donc en solution aqueuse 6 espèces :

Na^+ , OH^- , CO_3^{2-} , H^+ , HCO_3^- et H_2CO_3 .

La résolution exacte du problème nécessite par conséquent l'établissement d'un système de 6 équations à 6 inconnues :

- 1) 1er équilibre de protonation du carbonate :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-] \times c^0} = K_{a2} ; \quad \frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \times c^0} = K_{b1} = \frac{K_e}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-10,25}} = 1,77 \cdot 10^{-4}$$

2) 2e équilibre de protonation du carbonate :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times c^0} = K_{a1} ; \quad \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times c^0}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]} = K_{b2} = \frac{K_e}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6,37}} = 4,27 \cdot 10^{-7}$$

3) Produit ionique de l'eau : $[\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] / (c^0)^2 = 10^{-14}$

4) Bilan de charge (électroneutralité) : $[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$

5) Bilan des espèces contenant du carbone : $[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = c_C$

6) Dissociation complète de la base forte : $[\text{Na}^+] = c_0 = 0,10 \text{ M}$.

- b) On titre un échantillon de 20,0 mL de la solution d'hydroxyde de sodium polluée avec de l'acide chlorhydrique aqueux HCl de concentration 1,00 M. Le résultat du titrage permet de conclure que 26,8 % de l'hydroxyde de sodium de la solution initiale a réagi avec le dioxyde de carbone de l'air. Calculer la concentration analytique c_C et le volume de CO_2 pur absorbé dans un litre de solution initiale.

La stoechiométrie de la réaction (2) $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$

impose que le nombre de mole de OH^- ayant réagi est 2 fois plus grand que le nombre de mole de CO_3^{2-} formé : $-D[\text{OH}^-] = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_0$.

Comme initialement il n'y a pas d'autre espèce contenant du carbone en solution,

$$\text{on aura : } c_C = [\text{CO}_3^{2-}]_0 = \frac{-D[\text{OH}^-]}{2}$$

$$-D[\text{OH}^-] = -(-0,268 \cdot 0,10 \text{ M}) = 2,68 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow c_C = \frac{2,68 \times 10^{-2} \text{ M}}{2} = \underline{\underline{1,34 \times 10^{-2} \text{ M}}}.$$

Dans un litre de solution :

$$n_c = c_c \times V_{\text{tot}} = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

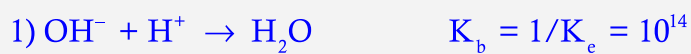
$$n(\text{CO}_2 \text{ absorbé}) = n_c = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits : $P \times V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times R \times T$

$$\Rightarrow V(\text{CO}_2) = \frac{1,34 \times 10^{-2} \text{ mol} \times 0,0821 \text{ L} \times \text{atm} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \underline{\underline{0,328 \text{ L}}}$$

- c) Ecrire dans l'ordre les réactions de neutralisation se produisant à mesure de l'avancement du titrage par HCl.

Les bases que sont OH^- , CO_3^{2-} et HCO_3^- sont neutralisées par HCl dans l'ordre de la base la plus forte à la base la plus faible :



- d) Calculer le volume de solution titrante de HCl (aq) nécessaire à chacune des étapes de neutralisation écrites ci-dessus.

Étape (1) de neutralisation de OH^- :

En négligeant l'apport en OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau, on aura au départ du titrage :

$$[\text{OH}^-] = (1 - 0,268) \times c_0 = 0,732 \times 0,10 \text{ M} = 7,32 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La neutralisation de OH^- nécessitera un volume de solution titrante tel que :

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \times V_{\text{titr}} = n(\text{OH}^-) = c(\text{HCl}) \times V(\text{OH}^-)$$

$$\Rightarrow V_{\text{titr}} = \frac{7,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0,02 \text{ L}}{1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ L} = \underline{\underline{1,46 \text{ mL}}}.$$

Étape (2) de neutralisation de CO_3^{2-} :

On observe que K_{b1} est beaucoup plus grand que K_{b2} (d'un facteur 415).

On peut donc négliger pendant l'étape (2) la concentration de HCO_3^- et poser $[\text{CO}_3^{2-}] \cong c_c = 1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$ (voir question b).

La neutralisation de CO_3^{2-} nécessitera un volume de solution titrante tel que :

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{titr}} = n_c = c_c \cdot V_0$$

$$\Rightarrow V_{\text{titr}}(2) = \frac{1,34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0,02 \text{ L}}{1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 2,68 \times 10^{-4} \text{ L} = \underline{\underline{0,27 \text{ mL}}}.$$

Étape (3) de neutralisation de HCO_3^- :

HCO_3^- provient de l'étape de neutralisation précédente de CO_3^{2-} .

On a donc au début de l'étape (3): $[\text{HCO}_3^-] = c_c = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

$$\Rightarrow V_{\text{titr}}(3) = V_{\text{titr}}(2) = \underline{\underline{0,27 \text{ mL}}}.$$

- e) Calculer le pH de la solution de NaOH polluée au début du titrage, et à la fin de chacune des étapes de neutralisation. Exprimer les approximations éventuellement utilisées et les justifier.

Au début du titrage

Le pH est imposé par la base forte NaOH. La contribution des bases faibles CO_3^{2-} et HCO_3^- peut être négligée, ainsi que celle de l'autoprotolyse de l'eau.

On peut alors écrire:

$$[H^+] = \frac{K_e \times (c^0)^2}{[OH^-]} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2 \times \text{L}^{-2}}{7,32 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}} = 1,37 \times 10^{-13} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow pH = -\log([H^+] / c^0) = \underline{\underline{12,9}}.$$

A la fin de la première étape de neutralisation (1er point d'équivalence) :

On a en solution une concentration $c_C = 1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$ de la base faible CO_3^{2-} .

Comme $pK_{b1} < pK_{b2}$, on peut négliger le second équilibre de protonation.

De plus, $c_C = 10^{-2} \text{ M}$ permet de négliger l'autoprotolyse de l'eau.

On teste d'autre part le critère $pc < pK_{b1} - 1$ d'une base faiblement protonée:

$$pc = -\log(c_C / c^0) = 1,87. \quad pK_{b1} = pK_e - pK_{a2} = 14 - 10,25 = 3,75$$

\Rightarrow on vérifie bien que $1,87 < 3,75 - 1$.

On peut dès lors appliquer la formule approchée d'une base monoprotique faible :

$$pH \approx 7 + 0,5 \times (pK_{a2} - pc) = 7 + 0,5 \times (10,25 - 1,87) = \underline{\underline{11,2}}.$$

A la fin de la deuxième étape de neutralisation (2e point d'équivalence) :

On a en solution une concentration $c_C = 1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$ de l'espèce amphotère HCO_3^- .

Le pH approché sera donné dans ce cas par: $pH \approx 0,5 \times (pK_{a1} + pK_{a2})$

$$\Rightarrow pH \approx 0,5 \times (6,37 + 10,25) = \underline{\underline{8,31}}.$$

A la fin de la troisième étape de neutralisation (3e point d'équivalence) :

On a en solution une concentration $c_C = 1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$ du diacide faible H_2CO_3 .

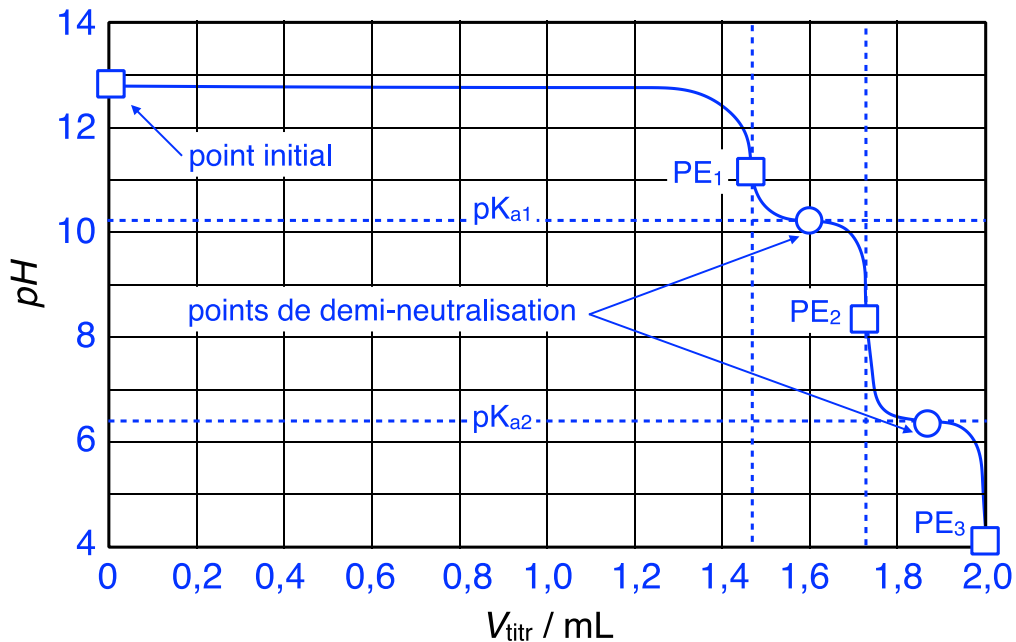
En ne considérant que la première dissociation de l'acide et en vérifiant que

$pc < pK_{a1} - 1$ (on a bien en effet: $1,87 < 6,37 - 1$), on peut appliquer la

formule approchée des acides faiblement dissociés:

$$pH \approx 0,5 \times (pK_{a1} + pc) = 0,5 \times (6,37 + 1,87) = \underline{\underline{4,1}}.$$

- f) Reporter les points de la courbe de titrage calculés, ainsi que d'autres points remarquables éventuels sur le graphique ci-dessous en les mettant bien en évidence. Dessiner la courbe de titrage aussi précisément que possible.



Problème 5 [19 points]

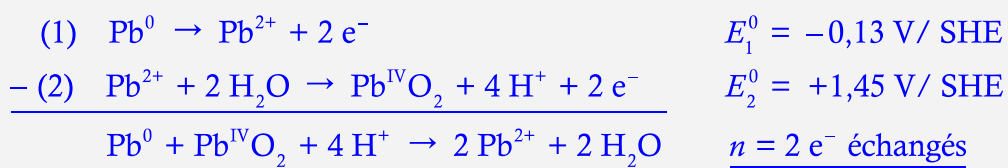
Une cellule d'un accumulateur au plomb, utilisé couramment comme batterie rechargeable dans les automobiles, est constituée d'une électrode de Pb métallique trempant dans un bain d'acide sulfurique concentré (considéré comme un diacide fort) de concentration $c_a = 1,7 \text{ M}$. Du sulfate de plomb PbSO_4 solide déposé sur le fond de la cellule sert de source d'ions Pb^{2+} en solution. Une seconde électrode constituée de dioxyde de plomb PbO_2 trempe dans le même bain d'acide.

Données : $E^0 (\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}) = -0,13 \text{ V} / \text{SHE}$; $E^0 (\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) = +1,45 \text{ V} / \text{SHE}$

$T = 25^\circ\text{C}$; Produit de solubilité de PbSO_4 : $pK_s = 7,8$.

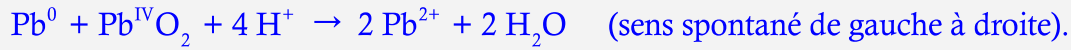
Coefficients d'activité : $\gamma (\text{Pb}^{2+}) \approx 1$; $\gamma (\text{SO}_4^{2-}) 0,67$;
 $\gamma (\text{H}^+) 0,88$

- a) Ecrire l'équation équilibrée de la réaction d'oxydo-réduction globale prenant place en milieu acide et indiquer le nombre d'électrons échangés. Etablir le sens spontané de la réaction et justifier votre réponse.



$E_2^0 > E_1^0 \Rightarrow$ l'oxydant sera $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$.

Dans le sens spontané, Pb^0 sera oxydé en Pb^{2+} et $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$ en milieu acide sera réduit en Pb^{2+} :



- b) Identifier l'anode et la cathode et calculer la force électromotrice standard de la cellule à $T = 25^\circ\text{C}$.

L'électrode de Pb^0 , siège d'une réaction d'oxydation sera l'anode, tandis que l'électrode de PbO_2 , siège d'une réaction de réduction, sera la cathode.

$$\Delta E^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0 = +1,45 \text{ V} - (-0,13 \text{ V}) = \underline{\underline{+1,58 \text{ V}}}.$$

- c) Calculer la tension électrique ΔE mesurée aux bornes de la cellule de l'accumulateur à $T = 25^\circ\text{C}$.

Loi de Nernst pour la réaction globale : $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln Q$

Quotient réactionnel de la réaction globale :

$$Q = \frac{a(\text{Pb}^{2+})^2}{a(\text{Pb}^0) \times a(\text{PbO}_2) \times a(\text{H}^+)^4} = \frac{a(\text{Pb}^{2+})^2}{a(\text{H}^+)^4}$$

Pb^0 et PbO_2 sont des solides purs $\Rightarrow a(\text{Pb}^0) = a(\text{PbO}_2) = 1$.

Dissolution du sulfate de plomb : $\text{PbSO}_4 (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$

$$K_s = a(\text{Pb}^{2+}) \cdot a(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-\text{p}K_s} = 10^{-7,8} = 1,58 \times 10^{-8}$$

L'acide sulfurique est un diacide fort :

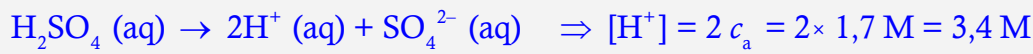


$$a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}] \times \gamma (\text{SO}_4^{2-}) / c^0 = 1,7 \text{ M} \times 0,67 / 1 \text{ M} = 1,14$$

Par substitution dans l'expression du produit de solubilité :

$$a(\text{Pb}^{2+}) = K_s / a(\text{SO}_4^{2-}) = 1,58 \cdot 10^{-8} / 1,14 = 1,39 \cdot 10^{-8}$$

L'acide sulfurique est un diacide fort :



$$a(\text{H}^+) = [\text{H}^+] \times \gamma (\text{H}^+) / c^0 = 3,4 \text{ M} \times 0,88 / 1 \text{ M} = 3,00$$

$$\Rightarrow Q = \frac{a(\text{Pb}^{2+})^2}{a(\text{H}^+)^4} = \frac{(1,39 \cdot 10^{-8})^2}{(3,00)^4} = 2,39 \cdot 10^{-18}$$

$$\text{Loi de Nernst : } DE = DE^0 - \left\{ \frac{8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln (2,39 \times 10^{-18}) \right\}$$

$$DE = + 1,58 \text{ V} - (-0,52 \text{ J} \times \text{C}^{-1}) = \underline{\underline{+ 2,10 \text{ V}}}.$$

Autre méthode :

$$E_{\text{anode}} = E_{\text{anode}}^0 - \frac{R \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln \left\{ \frac{a(\text{Pb}^0)}{a(\text{Pb}^{2+})} \right\} = E_{\text{anode}}^0 + \frac{R \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln \left\{ a(\text{Pb}^{2+}) \right\}$$

$$E_{\text{anode}} = -0,13 \text{ V} + \left\{ \frac{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}} \times \ln (1,39 \cdot 10^{-8}) \right\} = -0,36 \text{ V}$$

$$E_{\text{cathode}} = E_{\text{cathode}}^0 - \frac{R \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln \left\{ \frac{a(\text{Pb}^{2+})}{a(\text{PbO}_2) \times a(\text{H}^+)^4} \right\} = E_{\text{cathode}}^0 + \frac{R \times T}{n \times \mathcal{F}} \times \ln \left\{ \frac{a(\text{Pb}^{2+})}{a(\text{H}^+)^4} \right\}$$

$$E_{\text{cathode}} = + 1,45 \text{ V} + \left\{ \frac{8,31 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{2 \times 96485 \text{ C} \times \text{mol}^{-1}} \times \ln \left(\frac{1,39 \cdot 10^{-8}}{(3,00)^4} \right) \right\} = + 1,74 \text{ V}$$

$$DE = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = + 1,74 \text{ V} - (-0,36 \text{ V}) = \underline{\underline{+ 2,10 \text{ V}}}.$$

Problème 6 [16 points]

L'étude cinétique de la réaction $2 \text{NO} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ à $T = 500 \text{ K}$ a permis de mesurer la vitesse $v = d P(\text{N}_2) / dt$ de formation du diazote N_2 produit pour différentes pressions partielles des réactifs. Le tableau ci-dessous montre les résultats de ces mesures.

No. de l'expérience	$P(\text{NO})$ [kPa]	$P(\text{H}_2)$ [kPa]	$d P(\text{N}_2) / dt$ [kPa · s ⁻¹]
---------------------	----------------------	-----------------------	---

1	50	50	1,5
2	50	100	3,0
3	50	150	4,5
4	100	150	18,0
5	150	150	40,5

- a) Déterminez les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs, l'ordre global et la loi de vitesse de la réaction. Expliquez votre raisonnement.

La comparaison du résultat des expériences 1 et 2 montre que lorsque $P(\text{NO})$ est constante, une augmentation de $P(\text{H}_2)$ d'un facteur 2 aboutit à l'augmentation de la vitesse de réaction d'un même facteur 2. De même, entre les expériences 2 et 3 où $P(\text{H}_2)$ a augmenté d'un facteur 1,5 on observe l'accroissement de la vitesse de nouveau d'un même facteur 1,5 \Rightarrow On conclut donc que la vitesse est proportionnelle à $P(\text{H}_2)$.

La comparaison du résultat des expériences 3 et 4, où $P(\text{H}_2)$ est constante, montre par contre qu'une augmentation de $P(\text{NO})$ d'un facteur 2 entraîne l'augmentation de la vitesse d'un facteur 4. Entre les expériences 4 et 5, où $P(\text{NO})$ augmente d'un facteur 1,5 on observe que la vitesse a augmenté d'un facteur $40,5/18,5 = 2,25 = (1,5)^2 \Rightarrow$ On conclut donc que la vitesse est proportionnelle à $P(\text{NO})^2$.

On peut donc écrire la loi de vitesse: $v = k \times P(\text{H}_2) \times P(\text{NO})^2$.

L'ordre partiel de la réaction par rapport à H_2 est égal à 1.

L'ordre partiel de la réaction par rapport à NO est égal à 2.

L'ordre total de la réaction est $1 + 2 =$ 3.

- b) Calculez la valeur numérique de la constante de vitesse k de la réaction à $T = 500 \text{ K}$, en prenant soin d'indiquer ses unités.

De la loi de vitesse, on tire : $k = \frac{\nu}{P(\text{H}_2) \times P(\text{NO})^2}$

$$\text{Expérience 1} \Rightarrow k = \frac{1,5 \text{ kPa} \times \text{s}^{-1}}{50 \text{ kPa} \times (50 \text{ kPa})^2} = 1,2 \cdot 10^{-5} (\text{kPa})^{-2} \times \text{s}^{-1}$$

$$\text{Expérience 5} \Rightarrow k = \frac{40,5 \text{ kPa} \times \text{s}^{-1}}{150 \text{ kPa} \times (150 \text{ kPa})^2} = \underline{\underline{1,2 \cdot 10^{-5} (\text{kPa})^{-2} \times \text{s}^{-1}}}$$

- c) On démarre la réaction dans une enceinte fermée à $T = 500 \text{ K}$ avec des pressions partielles de $\text{NO} (\text{g})$ et $\text{H}_2 (\text{g})$ de, respectivement, 10 kPa et 300 kPa . Quelles seront les pressions partielles des deux réactifs après une minute ? Justifier les éventuelles approximations.

$P(\text{H}_2)$ est très grande par rapport à $P(\text{NO})$. Au cours de la réaction, on peut donc estimer que $P(\text{H}_2)$ ne variera pratiquement pas $\Rightarrow P(\text{H}_2) \approx \text{constante}$.

On peut donc récrire la loi de vitesse: $\nu \approx k' \cdot P(\text{NO})^2$, avec $k' = k \cdot P(\text{H}_2)$.

L'ordre total 3 est ainsi dégénéré en ordre 2 (cinétique de pseudo-2e ordre).

Loi de vitesse de 2e ordre intégrée :

$$\frac{1}{P(\text{NO})_t} = \frac{1}{P(\text{NO})_0} + k' \times t = \frac{1}{P(\text{NO})_0} + k \times P(\text{H}_2) \times t$$

$$\Rightarrow \frac{1}{P(\text{NO})_t} = \frac{1}{10 \text{ kPa}} + 1,2 \times 10^{-5} (\text{kPa})^{-2} \times \text{s}^{-1} \times 300 \text{ kPa} \times 60 \text{ s} = 0,316 (\text{kPa})^{-1}$$

$$\Rightarrow P(\text{NO})_t = \frac{1}{0,316 (\text{kPa})^{-1}} = \underline{\underline{3,2 \text{ kPa}}}.$$

$$\text{Stoechiométrie} \Rightarrow \Delta P(\text{H}_2) = \Delta P(\text{NO}) = 3,2 \text{ kPa} - 10 \text{ kPa} = -6,8 \text{ kPa}$$

$$\Rightarrow P(\text{H}_2)_t = P(\text{H}_2)_0 + \Delta P(\text{H}_2) = 300 \text{ kPa} - 6,8 \text{ kPa} = \underline{\underline{293,2 \text{ kPa}}}.$$

On vérifie que $P(\text{H}_2)$ n'a diminué que de 2% pendant la réaction.

Fin de l'épreuve