

|   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|

## EXAMEN PROPÉDEUTIQUE

26 JANVIER 2018

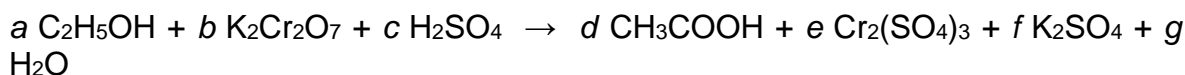
## CORRIGÉ

### 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 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** [ 18 points ]

L'éthylomètre est un dispositif chimique, électrochimique ou électronique de mesure du taux d'alcool éthylique (éthanol,  $C_2H_5OH$ ) contenu dans l'haleine humaine. Les éthylomètres chimiques à usage unique ("éthylotests") sont constitués d'un tube rempli de dichromate de potassium solide  $K_2Cr_2O_7$  acidifié. Lorsqu'une personne a consommé de l'alcool et qu'elle souffle dans un éthylotest, l'éthanol gazeux contenu dans l'air expiré réagira avec le dichromate de couleur orange en produisant du sulfate de chrome de couleur verte et de l'acide éthanoïque (acétique)  $CH_3COOH$ , selon la réaction d'oxydo-réduction :



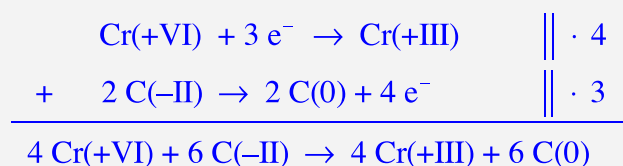
- a) Ecrire les deux demi-réactions d'oxydo-réduction et équilibrer l'équation par la méthode des nombres d'oxydation.

Le nombre d'oxydation du chrome passe de (+VI) dans les ions dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  à (+III) dans les ions  $Cr^{3+}$ .

Dans l'éthanol, on a 6 atomes H au degré d'oxydation +I et un atome O au degré d'oxydation -II. Comme la somme des degrés d'oxydation de la molécule neutre doit être 0, on en déduit que le nombre d'oxydation des atomes C est  $-\{6 \cdot (+I) + (-II)\} / 2 = -II$ .

Le même raisonnement, nous donne un nombre d'oxydation moyen des atomes C dans la molécule d'acide acétique:  $-\{4 \cdot (+I) + 2 \cdot (-II)\} / 2 = 0$ .

Les deux demi-réactions d'oxydo-réduction s'écrivent alors:



$$\Rightarrow a = d = 3, b = e = 2$$

Bilan des atomes d'oxygène (en dehors des ions sulfate  $SO_4^{2-}$  spectateurs) :

$$1 a + 7 b = 2 d + 1 g \Rightarrow g = a + 7 b - 2 d = 3 + 14 - 6 = 11$$

Bilan des atomes d'hydrogène :

$$6 a + 2 c = 4 d + 2 g \Rightarrow c = (4 d + 2 g - 6 a) / 2 = (12 + 22 - 18) / 2 = 8$$

Bilan des atomes de potassium:

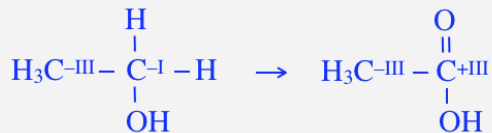
$$2 b = 2 f \Rightarrow f = b = 2$$

L'équation bilan équilibrée est donc au final :

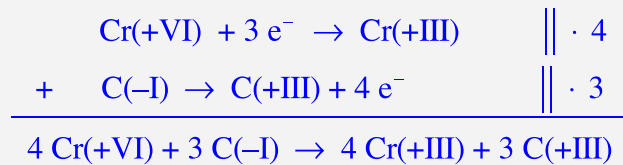


### Note

Il est également possible de considérer le nombre d'oxydation individuel des deux atomes de carbone dans l'éthanol et l'acide acétique.



Dans ce cas les deux demi-réactions d'oxydo-réduction s'écriraient:



$\Rightarrow a = d = 3, b = e = 2$ , aboutissant au même résultat final.

- b) Un automobiliste est soumis à un test d'alcoolémie. En le faisant souffler dans un éthylomètre, on mesure une concentration de 25 mg d'éthanol (g) par litre d'air expiré. En admettant que le contenu en éthanol de l'air dans ses alvéoles pulmonaires est en équilibre avec l'éthanol dissout dans son sang, calculer le taux d'alcoolémie de l'automobiliste exprimé en grammes d'alcool pur par kilogramme de sang (‰).

Par simplification, on assimilera le sang à de l'eau pure et on traitera tous les gaz comme des gaz parfaits.

Données : Température de l'air dans les poumons et les voies respiratoires supérieures :  $T = 34^\circ\text{C}$ .

Pression de vapeur de l'éthanol pur ( $T = 34^\circ\text{C}$ ) :  $P^* = 14,8 \text{ kPa}$

Solution diluée idéale d'éthanol dans l'eau ( $T = 34^\circ\text{C}$ ) :  $K_H = 7,0 \times 10^6$

Pa.

On traite ici d'un soluté (l'éthanol) très dilué (on l'espère !) dans un solvant (l'eau).

La loi de Raoult établie pour le solvant dans une solution idéale ne s'applique pas ici.

La donnée de  $P^*$ (éthanol) est donc inutile.

Pour une solution diluée idéale à l'équilibre avec sa phase gazeuse, la pression partielle  $P_B$  du soluté dans la phase gazeuse est donnée par la loi de Henry:  $P_B = x_B(l) \cdot \kappa_H$ , où  $x_B(l)$  est la fraction molaire du soluté dans la solution liquide et  $\kappa_H$  la constante de Henry.

Masse molaire de l'éthanol  $C_2H_6O$  :  $M = 46,08 \text{ g mol}^{-1}$ . Par litre d'air expiré, on aura donc:  $n(\text{éthanol}) = m(\text{éthanol}) / M = 0,025 / 46,08 = \underline{5,42 \times 10^{-4} \text{ mol}}$ .

Loi des gaz parfaits :  $P(\text{éthanol}) = \frac{n(\text{éthanol}) \cdot R \cdot T}{V}$

$$P(\text{éthanol}) = \frac{5,42 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot (273 + 34) \text{ K}}{1 \text{ L}} = 1,368 \times 10^{-2} \text{ atm}$$

$$\Rightarrow P(\text{éthanol}) = 1,368 \times 10^{-2} \cdot 1,01325 \times 10^5 = 1386 \text{ Pa.}$$

$$\text{Loi de Henry : } x(\text{éthanol}, l) = P_B / \kappa_H = 1386 / 7,0 \times 10^6 = \underline{1,98 \times 10^{-4}}.$$

En assimilant le sang à de l'eau, on a par kilogramme de sang:

$$n_{\text{total}} = m_{\text{total}} / M(H_2O) = 1000 \text{ g} / 18,02 \text{ g mol}^{-1} = 55,5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{éthanol}) = n_{\text{total}} \cdot x(\text{éthanol}, l) = 55,5 \cdot 1,98 \times 10^{-4} = 1,10 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

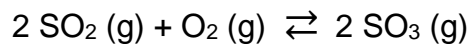
$$\Rightarrow m(\text{éthanol}) = n(\text{éthanol}) \cdot M(\text{éthanol}) = 1,10 \times 10^{-2} \cdot 46,08 = 0,51 \text{ g.}$$

$$\Rightarrow \text{Taux d'alcoolémie: } \underline{\underline{0,51 \text{ g d'éthanol par kg de sang}}} (= 0,5 \text{ ‰}).$$

**Problème 2** [ 18 points ]

Dans un récipient fermé de volume  $V = 50,00$  L, on mélange  $12,00$  g de  $\text{SO}_3$  (g),  $5,00$  g de  $\text{O}_2$  (g) et  $8,00$  g de  $\text{SO}_2$  (g) à une température  $T = 700^\circ\text{C}$ . Tous les gaz et leurs mélanges sont considérés comme parfaits.

a) Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction :



| <u>Données</u> :         | $T = 700^\circ\text{C}$ | $\Delta H_f^0 [\text{kJ mol}^{-1}]$ | $S^0 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---|
| $\text{SO}_2 (\text{g})$ |                         | $-296,8$                            | $248,1$                                 |
| $\text{O}_2 (\text{g})$  |                         |                                     | $205,0$                                 |
| $\text{SO}_3 (\text{g})$ |                         | $-395,7$                            | $256,7$                                 |

$$\text{Loi de Hess: } \Delta H_r^0 = \sum_i n_i \Delta H_f^0 (\text{produit } i) - \sum_j n_j \Delta H_f^0 (\text{réactif } j)$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{SO}_3) - 2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{SO}_2) - \Delta H_f^0 (\text{O}_2)$$

$$\Delta H_r^0 = 2 \cdot (-395,7) - 2 \cdot (-296,8) - 0 = \underline{-197,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\text{Loi de Hess: } \Delta S_r^0 = \sum_i n_i S^0 (\text{produit } i) - \sum_j n_j S^0 (\text{réactif } j)$$

$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot S^0 (\text{SO}_3) - 2 \cdot S^0 (\text{SO}_2) - S^0 (\text{O}_2)$$

$$\Delta S_r^0 = 2 \cdot 256,7 - 2 \cdot 248,1 - 205,0 = \underline{-187,8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$$

Définition de l'enthalpie libre standard:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta G_r^0 = -197,8 - (273,15 + 700) \cdot (-187,8 \times 10^{-3}) = -197,8 + 182,7 = \underline{-15,04 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \Rightarrow K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{1,504 \times 10^4}{8,315 \cdot 973,15}\right) = \underline{\underline{6,42}}.$$

- b) Le système est-il à l'équilibre juste après le mélange des gaz ? Sinon, dans quel sens de la réaction évoluera-t-il ?

Le système sera à l'équilibre si le quotient réactionnel  $Q = K$ . Pour  $Q < K$ , la réaction évoluera de gauche à droite. Tandis que pour  $Q > K$ , elle évoluera dans le sens inverse, de droite à gauche.

$$M(\text{SO}_2) = 64,07 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow n(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2) / M(\text{SO}_2) = 8 / 64,07 = 0,125 \text{ mol}$$

$$M(\text{SO}_3) = 80,07 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow n(\text{SO}_3) = m(\text{SO}_3) / M(\text{SO}_3) = 12 / 80,07 = 0,150 \text{ mol}$$

$$M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow n(\text{O}_2) = m(\text{O}_2) / M(\text{O}_2) = 5 / 32,00 = 0,156 \text{ mol}$$

$$\text{Loi des gaz parfaits : } P_i = n_i \cdot \frac{R \cdot T}{V} = n_i [\text{mol}] \cdot \frac{8,315 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 973,15 \text{ K}}{50 \text{ L}}$$

$$\Rightarrow P(\text{SO}_2) = 0,125 \text{ mol} \cdot 1,618 \text{ bar mol}^{-1} = 0,202 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow P(\text{SO}_3) = 0,150 \text{ mol} \cdot 1,618 \text{ bar mol}^{-1} = 0,243 \text{ bar}$$

$$\Rightarrow P(\text{O}_2) = 0,156 \text{ mol} \cdot 1,618 \text{ bar mol}^{-1} = 0,252 \text{ bar}$$

$$Q = \frac{P(\text{SO}_3)^2 \cdot P^0}{P(\text{SO}_2)^2 \cdot P(\text{O}_2)} = \frac{(0,243)^2 \cdot 1}{(0,202)^2 \cdot 0,252} = \underline{5,74}$$

$(Q = 5,74) < (K = 6,42) \Rightarrow$  La système n'a pas encore atteint l'équilibre.

$\Rightarrow$  La réaction évolue dans le sens de gauche à droite.

**Problème 3** [ 13 points ]

L'oxalate de calcium  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$  est un solide très peu soluble qui peut se former dans l'urine et produire des calculs rénaux (lithiase urinaire). A la température du corps  $T = 37^\circ\text{C}$ , son produit de solubilité est :  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$   $K_s = 2,0 \times 10^{-9}$ .

Un traitement médical des calculs rénaux consiste à administrer du citrate ( $\text{cit}^{3-}$ ) sous la forme de son sel de sodium ( $\text{Na}_3\text{cit}$ ). L'ion citrate forme un complexe soluble avec le calcium selon l'équation :  $\text{Ca}^{2+} + \text{cit}^{3-} \rightleftharpoons \{\text{Ca}(\text{cit})\}^-$ . La constante d'équilibre de cette dernière réaction à  $37^\circ\text{C}$  est  $K_{\text{comp}} = 5,0 \times 10^4$ .

On désire déterminer la concentration analytique  $c_a$  de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{cit}$ ) qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à  $37^\circ\text{C}$  pour y solubiliser  $10^{-3} \text{ M}$  d'oxalate de calcium.

- a) Etablir la liste de toutes les espèces en solution appartenant au système considéré.

$\text{Ca}^{2+}, (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}, \text{cit}^{3-}, \text{Na}^+, \{\text{Ca}(\text{cit})\}^-$

- b) Déterminer le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations nécessaire à la résolution du problème. On négligera ici la basicité des ions oxalate et citrate. On admettra de plus que les coefficients d'activité de tous les ions sont  $\gamma = 1$ .

Les concentrations des 5 espèces doivent être déterminées.

Le problème comporte donc 5 inconnues et on devra résoudre un système de 5 équations.

- (1) Produit de solubilité de  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$  :  $K_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] / (\text{c}^0)^2$
- (2) Constante d'équilibre de complexation :  $K_{\text{comp}} = \frac{[\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-] \cdot \text{c}^0}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{cit}^{3-}]}$
- (3) Bilan de charges :  $2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] = 2 \cdot [(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] + [\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-] + 3 \cdot [\text{cit}^{3-}]$
- (4) Bilan du citrate :  $[\text{cit}^{3-}] + [\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-] = c_a$
- (5) Bilan du calcium :  $[\text{Ca}^{2+}] + [\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-] = 10^{-3} \text{ M}$

- c) Calculer la valeur de la concentration analytique  $c_a$  de citrate de sodium ( $\text{Na}_3\text{cit}$ ) et les concentrations correspondantes de toutes les espèces en solution.

Par substitution de la valeur de  $[(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]$  dans (1)  $\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s \cdot (\text{c}^0)^2}{[(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]}$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = \frac{2,0 \cdot 10^{-9} \cdot 1^2}{10^{-3}} = \underline{2,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

Par substitution dans (5)  $\Rightarrow [\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-] = 10^{-3} \text{ M} - 2 \cdot 10^{-6} \text{ M} = \underline{10^{-3} \text{ M}}$

Par substitution dans (2)  $\Rightarrow [\text{cit}^{3-}] = \frac{[\{\text{Ca}(\text{cit})\}^-]}{[\text{Ca}^{2+}] \cdot K_{\text{comp}}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-6} \cdot 5,0 \cdot 10^4} = \underline{10^{-2} \text{ M}}$

Par substitution dans (4)  $\Rightarrow c_a = 10^{-2} + 10^{-3} = \underline{1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$

Par substitution dans (3) :  $[\text{Na}^+] = 2 \times 10^{-3} + 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} - 4 \times 10^{-6} = \underline{3,3 \times 10^{-2} \text{ M}}$

Comme les ions citrate ont été administrés sous forme de  $\text{Na}_3\text{cit}$ , on vérifie bien à ce point que  $[\text{Na}^+] = 3 \times c_a$ .



**Problème 4** [ 19 points ]

On désire détartrer une cafetière à l'aide d'un produit détartrant commercial contenant une solution aqueuse concentrée d'acide lactique  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  à 45 % en masse. La masse volumique de la solution concentrée est  $\rho = 1130 \text{ kg m}^{-3}$ . Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium (aussi appelé calcaire) de formule  $\text{CaCO}_3$ .

Données : Acide lactique :  $K_a = 1,30 \times 10^{-4}$ . Acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  :  $K_{a1} = 4,27 \times 10^{-7}$  ;  
 $K_{a2} = 4,79 \times 10^{-11}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $P = 1,0 \text{ atm}$ .

- a) On prépare 600 mL de solution prête à l'emploi en diluant 100 mL de détartrant concentré dans de l'eau pure. Quelle est la concentration molaire analytique  $c_a$  en acide lactique de la solution ainsi préparée et quel est son  $pH$  ? Justifier *a priori* une approximation éventuelle.

$$\text{Masse d'acide lactique: } m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 0,45 \cdot V_1 \cdot \rho = 0,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 1130 \text{ kg m}^{-3}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 5,085 \times 10^{-2} \text{ kg} = 50,85 \text{ g}$$

$$\text{Masse molaire de l'acide lactique: } M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90,09 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) / M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 5,64 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \text{concentration analytique } c_a = n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) / V_2 = 5,64 \times 10^{-1} \text{ mol} / 0,60 \text{ L}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{c_a = 9,41 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}}$$

A priori, l'acide peut être considéré comme faiblement dissocié.

On vérifie en effet que  $pc < pK_a - 1$  :

$$pc = -\log(c_a / c^0) = -\log(0,94) = 0,02 ; pK_a = -\log K_a = -\log(1,3 \times 10^{-4}) = 3,88.$$

$\Rightarrow 0,02$  est bien inférieur à  $3,88 - 1 = 2,88$ .

On peut alors utiliser la formule simplifiée du  $pH$  d'un acide faiblement dissocié:

$$pH = 0,5 \cdot (pK_a + pc) = 0,5 \cdot (3,88 + 0,02) = \underline{\underline{1,96}} .$$

- b) Lors du détartrage, l'acide lactique (que l'on notera par simplification HA) réagit avec le carbonate de calcium par échange de protons pour produire au final du dioxyde de carbone  $CO_2$  et du lactate de calcium soluble. Ecrire l'équation ionique réduite équilibrée de la réaction.



- c) Quelle masse de calcaire peut-on espérer dissoudre au maximum avec les 600 mL de solution d'acide lactique préparée en (a) ? Quel volume de  $CO_2$  (considéré comme un gaz parfait) se dégagerait-il dans le même temps ?

La solution d'acide lactique contient  $n(C_3H_6O_3) = 5,64 \times 10^{-1}$  mol.

Le dégagement continu de  $CO_2$  déplace l'équilibre de la réaction totalement vers la droite. Selon la stoechiométrie de la réaction acide-base écrite sous le point (b),

$$n(CaCO_3) = 0,5 \cdot n(C_3H_6O_3) = 0,5 \cdot 5,64 \times 10^{-1} \text{ mol} = 2,82 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

$$M(CaCO_3) = 100,09 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow m(CaCO_3) = n(CaCO_3) \cdot M(CaCO_3)$$

$$\Rightarrow m(CaCO_3) = 2,82 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot 100,09 \text{ g mol}^{-1} = \underline{\underline{28,23 \text{ g}}} .$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = 2,82 \times 10^{-1} \text{ mol. Loi des gaz parfaits: } V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P}$$

$$\Rightarrow V(\text{CO}_2) = \frac{2,82 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot 0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{1,0 \text{ atm}} = \underline{\underline{6,90 \text{ L}}}.$$

- d) Le résidu calcaire déposé dans la cafetière avant l'opération de détartrage représente une masse  $m(\text{CaCO}_3) = 12,0 \text{ g}$ . Quel sera le  $pH$  de la solution de détartrant lorsque tout le calcaire aura été dissout ?

Nombre de mol de calcaire dissout:

$$n(\text{CaCO}_3) = m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) / M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 12,0 \text{ g} / 100,09 \text{ g mol}^{-1} = 1,20 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

Nombre de mol de AH neutralisé = nombre de mol de  $\text{A}^-$  produit par la réaction:

$$n(\text{AH})_{\text{neutralisé}} = n(\text{A}^-)_{\text{produit}} = 2 \cdot n(\text{CaCO}_3) = 2,40 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

La solution obtenue contient un mélange d'acide lactique AH et de lactate  $\text{A}^-$ .

Il s'agit d'une solution tampon.

$$n(\text{AH}) = n(\text{AH})_{\text{initial}} - n(\text{AH})_{\text{neutralisé}} = 5,64 \times 10^{-1} \text{ mol} - 2,40 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{AH}) = 3,24 \times 10^{-1} \text{ mol} \text{ et } n(\text{A}^-) = 2,40 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

On note ici que, le carbonate étant entièrement consommé et le  $\text{CO}_2$  s'échappant du mélange réactionnel, le second couple acide-base est absent de la solution.

En appliquant la relation approchée de Henderson-Hasselbalch  $pH = pK_a - \log \left\{ \frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]} \right\}$ ,

au seul couple acide lactique/ lactate, on obtient:

$$pH = 3,88 - \log \left\{ \frac{n(\text{AH})}{n(\text{A}^-)} \right\} = 3,88 - \log \left\{ \frac{3,24}{2,40} \right\} = 3,88 - 0,13 = \underline{\underline{3,75}}.$$

**Problème 5** [ 13 points ]

Une pile électrochimique est basée sur les couples  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$  ( $E^0 = -0,44 \text{ V} / \text{SHE}$ ) et  $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$ . Le premier compartiment contient une électrode de fer métallique, ainsi qu'une solution de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Dans le second compartiment, du dihydrogène  $\text{H}_2(\text{g})$  barbote sous une pression  $P = 1,0 \text{ bar}$  dans une solution d'un acide faible de concentration analytique  $c_a = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ . L'électrode est ici une électrode de platine.

- a) Ecrire l'équation d'oxydo-réduction globale correspondant à cette pile dans le sens spontané de la réaction de gauche à droite. Justifier la réponse.

Dans le sens spontané, le couple dont le potentiel d'oxydation est le plus élevé oxyde l'autre. Ici, nous avons  $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V} / \text{SHE} > E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} / \text{SHE}$ .  $\text{H}^+$  oxydera donc spontanément le Fe:  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  ( $n = 2$ ).

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

L'électrode de fer est le siège de l'oxydation de  $\text{Fe}^0$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Elle est donc l'anode.

L'électrode de platine est le siège de la réduction de  $\text{H}^+$  en  $\text{H}_2$ . C'est donc la cathode.

$$\Delta E^0 = E^0(\text{cathode}) - E^0(\text{anode}) = E^0(\text{H}^+ / \text{H}_2) - E^0(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = 0 - (-0,44 \text{ V}) = \underline{\underline{0,44 \text{ V}}}.$$

- c) La force électromotrice mesurée aux bornes de la pile vaut  $\Delta E = 0,333 \text{ V}$ . Sachant que le coefficient d'activité de  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'électrolyte du premier compartiment est  $\gamma = 0,8$ , déterminer le  $pH$  de la solution d'acide faible du second compartiment.

Loi de Nernst :  $\Delta E = \Delta E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot \mathcal{F}} \cdot \ln Q$

$$\Rightarrow \ln Q = \frac{(\Delta E^0 - \Delta E) \cdot n \cdot \mathcal{F}}{R \cdot T} = \frac{(0,44 - 0,333) \cdot 2 \cdot 96485}{8,315 \cdot 298,15} = \underline{\underline{8,33}}$$

Le quotient réactionnel de l'équation rédox globale du point (a) est donné par:

$$Q = \frac{a(\text{H}_2) \cdot a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{H}^+)^2 \cdot a(\text{Fe})} = \frac{\{P(\text{H}_2) / P^0\} \cdot \{\gamma \cdot [\text{Fe}^{2+}] / c^0\}}{a(\text{H}^+)^2 \cdot 1}$$

$$P(\text{H}_2) = 1 \text{ bar} = P^0 ; [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow Q = \frac{0,8 \cdot [\text{Fe}^{2+}] / c^0}{a(\text{H}^+)^2} = 8 \times 10^{-4} \cdot a(\text{H}^+)^{-2}$$

$$\Rightarrow \ln Q = \ln(10) \cdot \log Q = \ln(10) \cdot \{\log(8 \times 10^{-4}) - 2 \cdot \log a(\text{H}^+)\} = \ln(10) \cdot \{-3,10 + 2 \text{ pH}\}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \frac{\ln Q + 3,10 \cdot \ln(10)}{2 \cdot \ln(10)} = \frac{8,33 + 7,13}{4,61} = \underline{\underline{3,36}}.$$

- d) Déterminez la constante de dissociation  $K_a$  de l'acide faible contenu dans le second compartiment.

Relation simplifiée du  $pH$  d'un acide faible:  $pH = 0,5 \cdot (pK_a + pc_a)$

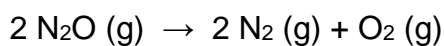
$$\Rightarrow pK_a = 2 pH - pc_a = 2 \cdot 3,36 + \log(1,00 \text{ M} / c^0) = 6,72 + 0 = 6,72$$

$$\Rightarrow K_a = 10^{-6,72} = \underline{\underline{1,9 \times 10^{-7}}}$$

Le critère  $pc_a < pK_a - 1$  est ici clairement vérifié : ( $pc_a = 0$ )  $< 6,72 - 1$ .

### **Problème 6** [ 19 points ]

On étudie la cinétique de la décomposition de l'oxyde de diazote en phase gazeuse à une température  $T = 1000 \text{ K}$  :



Tous les gaz et leurs mélanges sont considérés comme parfaits.

Dans un réacteur de volume constant, la mesure de la variation de la pression totale  $P_{tot}$  en fonction du temps de réaction  $t$  donne les résultats suivants :

|                           |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $t \text{ [ s ]}$         | 0     | 30    | 60    | 90    |
| $P_{tot} \text{ [ kPa ]}$ | 66,66 | 72,66 | 76,66 | 79,99 |

- a) Calculer la pression partielle de  $\text{N}_2\text{O}$  à chaque instant  $t$ .

Le tableau d'avancement de la réaction contenant les pressions partielles  $P_i$  de chacun des gaz peut s'établir de la manière suivante:

|               | $2 \text{ N}_2\text{O}$ | $\rightarrow$ | $2 \text{ N}_2$ | $+$ | $\text{O}_2$  |
|---------------|-------------------------|---------------|-----------------|-----|---------------|
| $P_i (t = 0)$ | 66,66                   |               | 0               |     | 0             |
| $P_i (t = t)$ | $66,66 - 2 \varepsilon$ |               | $2 \varepsilon$ |     | $\varepsilon$ |

Au temps  $t$ , le pression totale dans l'enceinte est:  $P_{\text{tot}} = P(\text{N}_2\text{O}) + P(\text{N}_2) + P(\text{O}_2)$

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} = 66,66 \text{ kPa} - 2 \varepsilon + 2 \varepsilon + \varepsilon = 66,66 \text{ kPa} + \varepsilon$$

d'où l'on tire:  $\varepsilon = P_{\text{tot}} - 66,66 \text{ kPa}$  et pour l'oxyde de diazote:

$$P(\text{N}_2\text{O}) = 66,66 \text{ kPa} - 2 \varepsilon = 3 \cdot (66,66 \text{ kPa}) - 2 P_{\text{tot}} = 199,98 \text{ kPa} - 2 P_{\text{tot}}$$

| $t$ [s]                       | 0            | 30           | 60           | 90           |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $P_{\text{tot}}$ [kPa]        | 66,66        | 72,66        | 76,66        | 79,99        |
| $P(\text{N}_2\text{O})$ [kPa] | <u>66,66</u> | <u>54,66</u> | <u>46,66</u> | <u>40,00</u> |

- b) Déterminer l'ordre global  $s$  de la cinétique de la réaction et calculer la valeur de sa constante de vitesse  $k$  à  $T = 1000 \text{ K}$ .

On détermine l'ordre de la réaction en testant la linéarité des lois de vitesse intégrées des ordres 0, 1 et 2. L'ordre pour lequel la valeur de la constante de vitesse ne varie pas avec les valeurs expérimentales est le bon.

| $t$ [s]  | 0 | 30                    | 60                    | 90                    |
|--|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ordre 0  |   |                       |                       |                       |
| $P - P_0$ [kPa]  | 0 | -12,00                | -20,00                | -26,66                |
| $-\Delta \{P - P_0\} / \Delta t$ [kPa $\cdot$ s $^{-1}$ ]                            |   | 0,40                  | 0,33                  | 0,30                  |
| ordre 1  |   |                       |                       |                       |
| $\ln \{ \frac{P}{P_0} \}$ [-]  | 0 | -0,198                | -0,357                | -0,511                |
| $-\Delta \ln \{ \frac{P}{P_0} \} / \Delta t$ [s $^{-1}$ ]                            |   | $6,62 \times 10^{-3}$ | $5,95 \times 10^{-3}$ | $5,67 \times 10^{-3}$ |
| ordre 2  |   |                       |                       |                       |
| $\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}$ [kPa $^{-1}$ ]   | 0 | $3,29 \times 10^{-3}$ | $6,43 \times 10^{-3}$ | $1,00 \times 10^{-2}$ |
| $\Delta \{ \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \} / \Delta t$ [kPa $^{-1} \cdot$ s $^{-1}$ ] |   | $1,10 \times 10^{-4}$ | $1,07 \times 10^{-4}$ | $1,11 \times 10^{-4}$ |

Une bonne linéarité est obtenue pour la fonction  $\{ \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \} = k \cdot t$ .

La cinétique est donc d'ordre global  $s = 2$ .

La constante de vitesse est donnée par la moyenne des valeurs

$$k = \Delta \{ \frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \} / \Delta t = \underline{\underline{(1,09 \pm 0,2) \times 10^{-4} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}}}.$$

- c) On démarre la même réaction dans une enceinte fermée à  $T = 600^\circ\text{C}$  avec une pression initiale de  $\text{N}_2\text{O}$  pur de 1 bar. Quelle sera la pression partielle de  $\text{N}_2\text{O}$  dans l'enceinte après 20 minutes ?

Donnée :  $\Delta U^\ddagger = 169 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



De la loi d'Arrhenius  $k = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta U^\ddagger}{RT}\right)$ , on tire la valeur du facteur pré-exponentiel  $A$  :

$$A = k / \exp\left(\frac{-\Delta U^\ddagger}{RT}\right) = 1,09 \times 10^{-4} / \exp\left(\frac{-1,69 \times 10^5}{8,315 \cdot 1000}\right) = 7,32 \times 10^4 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A une température de 600 °C, on aura :  $T = 273 + 600 = 873 \text{ K}$  et une nouvelle valeur de la constante de vitesse :  $k_{873} = 7,32 \times 10^4 \cdot \exp\left(\frac{-1,69 \times 10^5}{8,315 \cdot 873}\right) = \underline{5,67 \times 10^{-6} \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}}$ .

On applique la loi de vitesse intégrée d'ordre 2:  $\frac{1}{P(\text{N}_2\text{O})} = \frac{1}{P_0(\text{N}_2\text{O})} + k \cdot t$

avec pour paramètres :  $P_0(\text{N}_2\text{O}) = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$  et  $t = 20 \cdot 60 = 1,2 \times 10^3 \text{ s}$

$$\Rightarrow P(\text{N}_2\text{O}) = \frac{1}{\frac{1}{100} + 5,67 \times 10^{-6} \cdot 1,2 \times 10^3} = \underline{\underline{59,51 \text{ kPa}}}.$$

**Fin de l'épreuve**

**Signature de l'étudiant-e :** \_\_\_\_\_

# The Modern Periodic Table of the Elements

|   |  |  |  |  |   |   |  |
|---|--|--|--|--|---|---|--|
| 1   | 2  | 13   | 14   | 15   | 16  | 17  | 18   |
| Hydrogen<br>1<br><b>H</b><br>1.01<br>2.1    | Helium<br>2<br><b>He</b><br>4.00<br>---      |  |  |  |   |   |  |
| Lithium<br>3<br><b>Li</b><br>6.94<br>1.0    | Beryllium<br>4<br><b>Be</b><br>9.01<br>1.5   | Boron<br>5<br><b>B</b><br>10.81<br>2.0           | Carbon<br>6<br><b>C</b><br>12.01<br>2.5          | Nitrogen<br>7<br><b>N</b><br>14.01<br>3.0        | Oxygen<br>8<br><b>O</b><br>16.00<br>3.5         | Fluorine<br>9<br><b>F</b><br>19.00<br>4.0   | Neon<br>10<br><b>Ne</b><br>20.18<br>---    |
| Sodium<br>11<br><b>Na</b><br>22.99<br>0.9   | Magnesium<br>12<br><b>Mg</b><br>24.31<br>1.2 | Aluminum<br>13<br><b>Al</b><br>26.98<br>1.5      | Silicon<br>14<br><b>Si</b><br>28.09<br>1.8       | Phosphorus<br>15<br><b>P</b><br>30.97<br>2.1     | Sulfur<br>16<br><b>S</b><br>32.07<br>2.5        | Chlorine<br>17<br><b>Cl</b><br>35.45<br>3.0 | Argon<br>18<br><b>Ar</b><br>39.95<br>---   |
| Potassium<br>19<br><b>K</b><br>39.10<br>0.8 | Calcium<br>20<br><b>Ca</b><br>40.08<br>1.0   | Gallium<br>31<br><b>Ga</b><br>69.72<br>1.6       | Germanium<br>32<br><b>Ge</b><br>72.61<br>1.8     | Arsenic<br>33<br><b>As</b><br>74.92<br>2.0       | Selenium<br>34<br><b>Se</b><br>78.96<br>2.4     | Bromine<br>35<br><b>Br</b><br>79.90<br>2.8  | Krypton<br>36<br><b>Kr</b><br>83.80<br>3.0 |
| Rubidium<br>37<br><b>Rb</b><br>85.47<br>0.8 | Strontium<br>38<br><b>Sr</b><br>87.62<br>1.0 | Indium<br>49<br><b>In</b><br>114.82<br>1.7       | Tin<br>50<br><b>Sn</b><br>118.71<br>1.8          | Antimony<br>51<br><b>Sb</b><br>121.76<br>1.9     | Tellurium<br>52<br><b>Te</b><br>127.60<br>2.1   | Iodine<br>53<br><b>I</b><br>126.90<br>2.5   | Xenon<br>54<br><b>Xe</b><br>131.29<br>2.6  |
| Cesium<br>55<br><b>Cs</b><br>132.91<br>0.7  | Barium<br>56<br><b>Ba</b><br>137.33<br>0.9   | Thallium<br>81<br><b>Tl</b><br>204.38<br>1.8     | Lead<br>82<br><b>Pb</b><br>207.20<br>1.8         | Bismuth<br>83<br><b>Bi</b><br>208.98<br>1.9      | Polonium<br>84<br><b>Po</b><br>(209)<br>2.0     | Astatine<br>85<br><b>At</b><br>(210)<br>2.2 | Radon<br>86<br><b>Rn</b><br>(222)<br>2.4   |
| Francium<br>87<br><b>Fr</b><br>(223)<br>0.7 | Radium<br>88<br><b>Ra</b><br>(226)<br>0.9    | Ununquadium<br>113<br><b>Uut</b><br>(284)<br>--- | Ununquadium<br>114<br><b>Uuq</b><br>(289)<br>--- | Ununpentium<br>115<br><b>Uup</b><br>(288)<br>--- | Ununhexium<br>116<br><b>Uuh</b><br>(292)<br>--- | ---   | ---  |

|   |   |  |  |  |  |  |   |  |  |  |   |   |  |
|---|---|--|--|--|--|--|---|--|--|--|---|---|--|
| 57  | 58  | 59   | 60   | 61   | 62   | 63   | 64  | 65   | 66   | 67   | 68  | 69  | 70   |
| Lanthanum<br><b>La</b><br>138.91<br>1.1     | Cerium<br><b>Ce</b><br>140.12<br>1.1        | Praseodymium<br><b>Pr</b><br>140.91<br>1.1       | Ndodymium<br><b>Nd</b><br>144.24<br>1.1    | Promethium<br><b>Pm</b><br>(145)<br>1.1      | Samarium<br><b>Sm</b><br>150.36<br>1.2       | Europium<br><b>Eu</b><br>151.97<br>1.1       | Gadolinium<br><b>Gd</b><br>157.25<br>1.2  | Terbium<br><b>Tb</b><br>158.93<br>1.1        | Dysprosium<br><b>Dy</b><br>162.50<br>1.2       | Holmium<br><b>Ho</b><br>164.93<br>1.2          | Erbium<br><b>Er</b><br>167.26<br>1.2        | Thulium<br><b>Tm</b><br>168.93<br>1.3           | Ytterbium<br><b>Yb</b><br>173.04<br>1.1      |
| Actinium<br>89<br><b>Ac</b><br>(227)<br>1.1 | Thorium<br>90<br><b>Th</b><br>232.04<br>1.3 | Protactinium<br>91<br><b>Pa</b><br>231.04<br>1.5 | Uranium<br>92<br><b>U</b><br>238.03<br>1.4 | Neptunium<br>93<br><b>Np</b><br>(237)<br>1.4 | Plutonium<br>94<br><b>Pu</b><br>(244)<br>1.3 | Americium<br>95<br><b>Am</b><br>(243)<br>1.3 | Curium<br>96<br><b>Cm</b><br>(247)<br>1.3 | Berkelium<br>97<br><b>Bk</b><br>(247)<br>1.3 | Californium<br>98<br><b>Cf</b><br>(251)<br>1.3 | Einsteinium<br>99<br><b>Es</b><br>(252)<br>1.3 | Fermium<br>100<br><b>Fm</b><br>(257)<br>1.3 | Mendelevium<br>101<br><b>Md</b><br>(258)<br>1.3 | Nobelium<br>102<br><b>No</b><br>(259)<br>1.3 |

|              |             |
|--------------|-------------|
| *lanthanides | **actinides |
|--------------|-------------|

|   |                         |                    |
|---|-------------------------|--------------------|
| Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.   | Element name → Mercury  | Atomic # ← 80      |
| All average masses are to be treated as measured quantities, and subject to significant figure rules. Do not round them further when performing calculations. | Symbol → <b>Hg</b>      | 200.59 ← Avg. Mass |
|   | Electronegativity → 1.9 |                    |