

THIERRY BRIERE<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons</p> <p>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse http://personnel.univ-reunion/~briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</p>
	

P.C.E.M -CORRIGE TEST 10 - PHYSICOCHIMIE

PARTIE A : Titrage acido-basique

La courbe ci-dessous correspond à la courbe expérimentale obtenue lors d'un titrage entre deux couples acido-basiques.

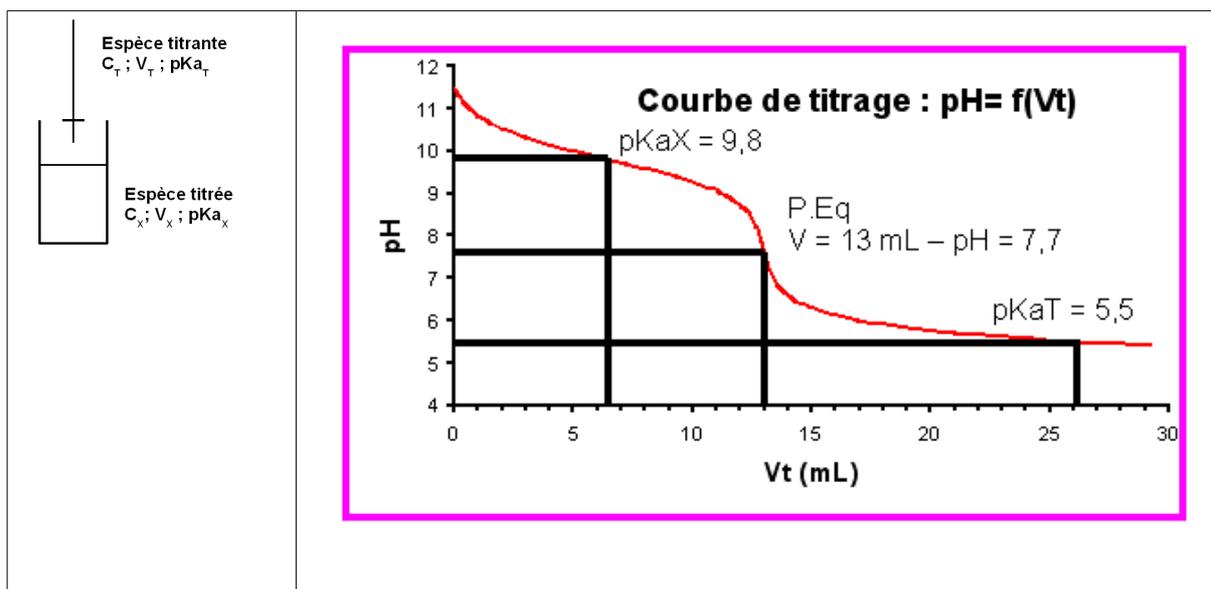
Pour les deux couples acido-basiques, on utilise les notations suivantes :

	Lieu	Volume	Molarité	pKa	acide	base
Espèce titrante	Burette	V_T	C_T	pK_{a_T}	AH	A^-
Espèce titrée	Bécher	V_x	C_x	pK_{a_x}	BH^+	B

La solution titrante utilisée est de molarité de $C_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

On a utilisé un volume $V_x = 10 \text{ mL}$ de la solution à titrer de molarité C_x inconnue.

CORRIGE TEST 10 - PHYSICOCHIMIE - THIERRY BRIERE-2/6



Question 1 : (2 points). Le pK_a du couple titrant T = (AH/A⁻) est :

Réponse A : $pK_{aT} = 4,3$

Réponse B : $pK_{aT} = 5,5$

Réponse C : $pK_{aT} = 7,2$

Réponse D : $pK_{aT} = 9,8$

Réponse E : $pK_{aT} = 10,5$

Question 2 : (2 points). Le pK_a du couple titré X = (BH⁺/B) est :

Réponse A : $pK_{aX} = 4,3$

Réponse B : $pK_{aX} = 5,5$

Réponse C : $pK_{aX} = 7,2$

Réponse D : $pK_{aX} = 9,8$

Réponse E : $pK_{aX} = 10,5$

Question 3 : (2 points). La molarité C_X de la solution titrée est :

Réponse A : $C_X = 0,075 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse B : $C_X = 0,110 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse C : $C_X = 0,130 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse D : $C_X = 0,190 \text{ mol.L}^{-1}$

Réponse E : $C_X = 0,205 \text{ mol.L}^{-1}$

On dispose des cinq indicateurs colorés suivants. On suppose qu'ils changent de couleur quand le pH de la solution devient égal à leur propre pK_a :

<i>Indicateur coloré</i>	<i>pKa</i>
Bleu de bromophénol	$pK_a = 4,1$
Bleu de bromocrésol	$pK_a = 4,7$
Bleu de bromothymol	$pK_a = 7,1$
Phénolphtaléine	$pK_a = 9,6$

CORRIGE TEST 10 - PHYSICOCHIMIE - THIERRY BRIERE-3/6

<i>Indicateur coloré</i>	<i>pKa</i>
Jaune d'alizarine	pKa = 11,2

Question 4 : (1 point). L'indicateur qui semble convenir le mieux pour ce titrage est :

Réponse A : le bleu de bromocrésol

Réponse B : le jaune d'alizarine

Réponse C : la phénolphtaléine

Réponse D : le bleu de bromophénol

Réponse E : le bleu de bromothymol

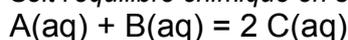
Partie B : Thermodynamique et cinétique chimique

On suppose pour simplifier les calculs que $\Delta_R H^0$ et $\Delta_R S^0$ sont sensiblement constants dans la gamme des températures étudiées.

On rappelle que $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Pour les calculs on pourra prendre $R = 10 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

On rappelle si besoin que $\ln x = 2,3 \log x$.

Soit l'équilibre chimique en solution aqueuse suivant :



On donne pour cet équilibre :

Energie d'activation : $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_R H^0 = - 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta_R S^0 = - 300 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

A $T = 296 \text{ K}$, on prendra : $K_R(296) = 100$

Question 5 : (4 points). On dissout, à $T = 296 \text{ K}$, 0,12 mole de A et 0,12 mole de B dans un litre d'eau pure. A l'état d'équilibre, les concentrations molaires seront :

	[A(aq)] (mol.L ⁻¹)	[B(aq)] (mol.L ⁻¹)	[C(aq)] (mol.L ⁻¹)
Réponse A	0,020	0,020	0,100
Réponse B	0,002	0,002	0,020
Réponse C	0,001	0,001	0,100
Réponse D	0,020	0,020	0,200
Réponse E	0,040	0,040	0,200

	A	+	B	=	2 C
E.I	0,12		0,12		0
E.F	0,12 - x		0,12 - x		2 x
	0,02		0,02		0,2

CORRIGE TEST 10 - PHYSICOCHIMIE - THIERRY BRIERE-4/6

$$K_R = [C]^2 [A]^{-1} [B]^{-1} = (2x)^2 (0,12 - x)^{-2} = 100$$

$$K_R^{1/2} = 2x / (0,12 - x) = 10$$

$$10 * (0,12 - x) = 2x$$

$$1,2 - 10x = 2x$$

$$1,2 = 12x$$

$$x = 0,1$$

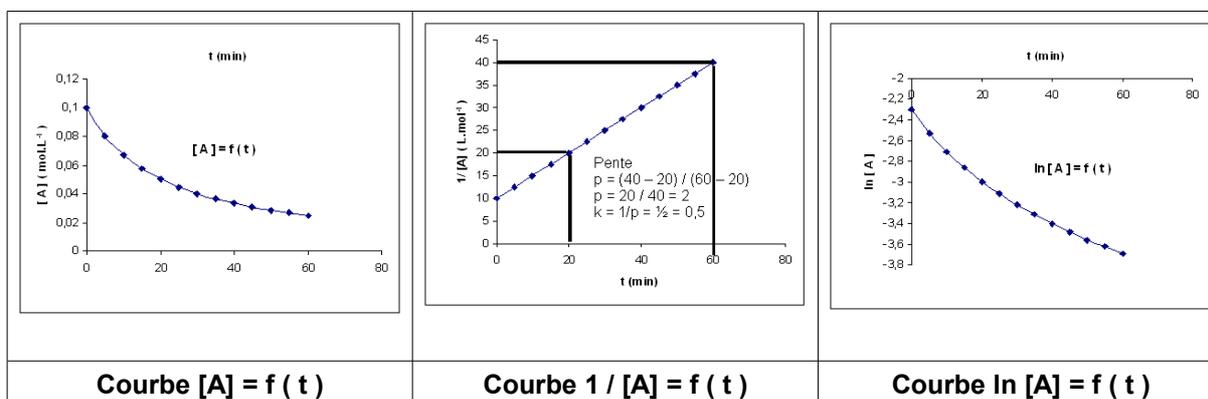
Remarque : Il n'était pas indispensable de faire une résolution numérique. Il suffisait de remarquer que pour cette réaction, le nombre de mole est conservé entre l'état initial et l'état final, seule la **réponse D** répondait à cette condition.

Comme précédemment, on dissout, à $T = 296\text{ K}$, $0,12$ mole de A et $0,12$ mole de B dans un litre d'eau pure. On suit la disparition du composé A en fonction du temps.

Au bout d'environ 17 minutes on constate que sa concentration est égale à $0,06\text{ mol.L}^{-1}$.

On donne les représentations graphiques des courbes obtenues.

Aide : On pourra si nécessaire, supposer que les ordres sont identiques pour A et B.



Question 6 : (3,5 points). La valeur de la constante de vitesse de la réaction à $T = 296\text{ K}$ est approximativement :

Réponse A : $k(296) = 0,25\text{ L mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Réponse B : $k(296) = 0,5\text{ min}^{-1}$

Réponse C : $k(296) = 0,25\text{ mol.L}^{-1}$.

Réponse D : $k(296) = 0,75\text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Réponse E : $k(296) = 0,5\text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

	A	+	B	=	2 C
t = 0	0,12		0,12		0
t	x		x		2 * (0,12 - x)

$$v = -d[A] / dt = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

Ici $[A] = [B]$ à tout instant.

$$v = -d[A] / dt = k [A]^\alpha [A]^\beta$$

$$v = -d[A] / dt = k [A]^{\alpha+\beta}$$

Les représentations graphiques montrent que la réaction est d'ordre global 2 puisque c'est $1/[A] = f(t)$ qui donne une droite.

Hypothèse : $\alpha + \beta = 2$

$$- d[A] / dt = k [A]^2$$

$$- d[A] / [A]^2 = k dt$$

$$1 / [A] = k \cdot t + \text{cte}$$

$$\text{à } t = 0, [A] = [A]_0 = C_0$$

$$\text{cte} = 1 / C_0$$

$$1 / [A] = k \cdot t + 1 / C_0$$

En portant $1 / [A] = f(t)$, on doit obtenir une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $1 / C_0$. C'est bien ce qui est observé.

La mesure de la pente conduit à $k = 0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$

On peut également utiliser la valeur du temps de demi-vie : $t_{1/2} = 17 \text{ min}$.

$$1 / [A] = k \cdot t + 1 / C_0$$

$$k \cdot t = 1 / [A] - 1 / C_0$$

$$k \cdot t = \{ 1 / [A] - 1 / C_0 \}$$

$$k \cdot t = \{ 1 / C - 1 / C_0 \}$$

Pour $t = t_{1/2}$ on a par définition $C = C_0 / 2$

$$k \cdot t_{1/2} = \{ 1 / C - 1 / C_0 \} = \{ 2 / C_0 - 1 / C_0 \} = 1 / C_0$$

$$k = 1 / \{ t_{1/2} \cdot C_0 \}$$

$$k = 1 / \{ 17 \cdot 0,12 \}$$

$$17 \cdot 0,12 \sim 20 \cdot 0,1 \sim 2$$

$$k \sim 0,5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

Réponse E

Question 7: (2 points). Quand on passe de $T_1 = 300 \text{ K}$ à $T_2 = 600 \text{ K}$, toutes les autres conditions opératoires restant identiques, la constante de vitesse de la réaction :

Réponse A : Reste inchangée

Réponse B : Est inversée en changeant de signe

Réponse C : Est divisée par 2

Réponse D : Est multipliée par environ 10^5

Réponse E : Tend rapidement vers 0

Loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp (- E_a / RT)$$

$$\ln k = \ln A - E_a / RT$$

$$\ln k_1 = \ln A - E_a / RT_1$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a / RT_2$$

$$\ln (k_2 / k_1) = (E_a / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) = (E_a / R) \cdot (T_2 - T_1) / (T_2 \cdot T_1)$$

$$\ln (k_2 / k_1) = (60000 / 10) \cdot (600 - 300) / (600 \cdot 300)$$

$$\ln (k_2 / k_1) = 6000 \cdot 300 / 180000 = 1800000 / 180000 = 10$$

$$\log (k_2 / k_1) = 10 / 2,3 \sim 5$$

$$(k_2 / k_1) \sim 10^5$$

CORRIGE TEST 10 - PHYSICOCHIMIE - THIERRY BRIERE-6/6

$$k_2 \sim 10^5 k_1$$

Remarque : Ici aussi il n'était pas indispensable de procéder à une résolution numérique, il suffisait de remarquer qu'une élévation de température conduit à une augmentation de la constante de vitesse.

En effet, si $T_2 > T_1$ alors $1/T_1 > 1/T_2$ et $(1/T_1 - 1/T_2) > 0$

Comme E_A et R sont tous deux positifs, alors $\ln(k_2 / k_1)$ est également positif, soit finalement : $k_2 > k_1$

Seule la **réponse D** correspondait à ce critère.

Question 8: (3,5 points). A $T = 500$ K le logarithme népérien de la constante d'équilibre vaudra :

Réponse A : $\ln K(500) = - 28$

Réponse B : $\ln K(500) = - 12$

Réponse C : $\ln K(500) = + 2$

Réponse D : $\ln K(500) = + 12$

Réponse E : $\ln K(500) = + 28$

$$\Delta_R G^0 = - RT \ln K = \Delta_R H^0 - T \Delta_R S^0$$

$$\ln K = - \Delta_R H^0 / RT + \Delta_R S^0 / R$$

$$\ln K = - (- 100000) / (10 * 500) + - 300 / 10$$

$$\ln K = 100000 / 5000 + - 30$$

$$\ln K = 100 / 5 + - 30$$

$$\ln K = 20 + - 30$$

$$\ln K \sim -10$$

Soit la **réponse B**.