

Examen de chimie générale

partie « Thermochimie »

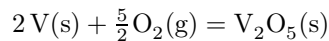
Licence 1 « Groupes Concours & Polytech » - Université de Provence

2ème session – 16 juin 2008

Une attention particulière devra être portée à la présentation, l'orthographe et la grammaire. Tout résultat non justifié ne sera pas pris en compte.

Exercice 1

Le vanadium, de formule chimique V, est un solide très réactif. Ainsi, à l'air libre, une poudre de vanadium explose très rapidement selon la réaction :



1. Evaluer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de cette réaction. En déduire l'énergie interne standard $\Delta_r U^\circ$ de la réaction, en faisant l'hypothèse que seul le volume molaire d'un gaz supposé parfait varie au cours de la réaction.

CORRECTION :

Application de la loi de Hess : à une température donnée et dans les conditions standards, l'enthalpie de réaction peut se déduire des enthalpies de formation des composés entrant dans la réaction : $\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$. Par convention, les corps purs dans leur état le plus stable ont une enthalpie de formation nulle. Donc :

$$\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = \Delta_f H^\circ(298\text{ K}) = -1255,0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Par définition, les fonctions U et H sont reliés par : $H = U + PV$. Au cours de la réaction :

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= \Delta_r H^\circ - \Delta_r(PV) \\ &= \Delta_r H^\circ - \sum_i \nu_i p_i v_i \\ &= \Delta_r H^\circ - \sum_i^{\text{gaz}} \nu_i RT\end{aligned}$$

d'après l'hypothèse de l'énoncé. Seul le dioxygène est gazeux, donc :

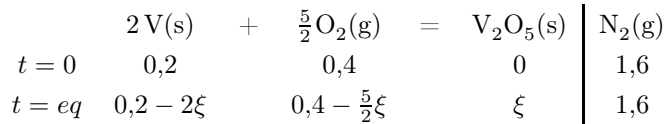
$$\Delta_r U^\circ(298\text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{ K}) + \frac{5}{2}RT = -1248,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. On enferme, dans un calorimètre parfaitement isolé, de volume invariable et de capacité thermique $C = 836\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, 0,2 mol de vanadium et 2 mol d'air (considéré comme un mélange de 20% de O_2 et de 80% de N_2) à la température initiale $T_i = 298\text{ K}$ et à la pression initiale $P_i = 2\text{ bar}$. La réaction se produit totalement.

- (a) Etablir un tableau d'avancement de la réaction. Que vaut l'avancement de la réaction à la fin de celle-ci? Quelles sont les quantités de matière de toutes les espèces restantes, *y compris celles qui n'ont pas participé à la réaction?*
- (b) A l'aide d'un bilan énergétique, calculer la température finale T_f . *Il est conseillé d'établir un chemin fictif de transformations entre l'état initial et l'état final.* En déduire la pression finale P_f .

CORRECTION :

- (a) Tableau d'avancement :



La réaction est totale. D'après leurs coefficients stœchiométriques et les quantités de matière initiales, le vanadium paraît être le réactif limitant. D'où $\xi = 0,1$ mol. A la fin de la réaction, il reste 0,15 mol de $\text{O}_2(\text{g})$, 0,10 mol de $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s})$ et 1,6 mol de $\text{N}_2(\text{g})$.

- (b) Lorsque la réaction se produit, elle dégage de la chaleur qui ne peut être évacuée puisque le calorimètre est isolé. La température du système va donc augmenter. Puisqu'il n'y a pas d'échange calorifique entre le système et l'extérieur :

$$Q_v = \Delta_r U = 0$$

En se rappelant que l'énergie interne est une fonction d'état dont les variations sont indépendantes du chemin suivi, on peut donc postuler un chemin fictif. Par exemple, on peut supposer que la réaction se produit totalement à 298 K ($\Delta_r U_1$) puis que le système change de température ($\Delta_r U_2$) :

- i. au cours de la réaction chimique : $\Delta_r U_1 = \xi \Delta_r U^\circ(298 \text{ K}) = -124,9 \text{ kJ}$
- ii. au cours du changement de température (en n'oubliant pas la capacité thermique du calorimètre) :

$$\Delta_r U_2 = \int_{T_i}^{T_f} \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} \sum_i n_i C_{v,i} dT = \int_{T_i}^{T_f} [0,15 (C_{p,\text{O}_2} - R) + 0,10 (C_{p,\text{V}_2\text{O}_5} + 1,6 (C_{p,\text{N}_2} - R) + C)] dT$$
après avoir appliqué la relation de Mayer qui lie capacité calorifique à volume constant et à pression constantes (valable pour les gaz parfaits).

En posant $\Delta_r U = \Delta_r U_1 + \Delta_r U_2 = 0$, on en déduit la température finale $T_f = 439 \text{ K}$. En appliquant la loi des gaz parfaits, on peut en déduire la pression :

$$P_f = \frac{n_{\text{gaz}} R T_f}{V} = \frac{n_{f,\text{gaz}} R T_f}{n_{i,\text{gaz}} R T_i} P_i = 2,6 \text{ bar}$$

Données :

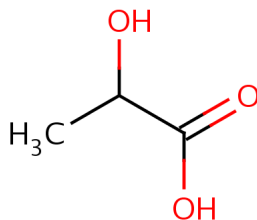
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Enthalpies libres de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K : $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) -1255,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Capacités calorifiques à pression constante C_p° : $\text{V(s)} 24,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{g}) 28,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{V}_2\text{O}_5(\text{s}) 130,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{N}_2(\text{g}) 28,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 2

L'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ est présent dans le sang à une concentration massique inférieure à $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et contribue à la production d'énergie dans les muscles. Ainsi, sa concentration augmente lors d'un effort physique. Afin d'optimiser leurs efforts, les sportifs de haut niveau font régulièrement doser leur acide lactique.

On prélève à un sportif $V = 1 \text{ mL}$ de sang et on en extrait la totalité de l'acide lactique. Cet acide est introduit dans une fiole jaugée de 50 mL qui est ensuite remplie d'eau distillée. On réalise le dosage de ce volume $V_a = 50 \text{ mL}$ de cette solution aqueuse d'acide lactique par une solution aqueuse de soude de concentration $C_b = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de solution de soude $V_b = 20 \text{ mL}$.

1. D'après le schéma ci-dessous, indiquer quel proton est susceptible d'être transféré lors de la réaction acido-basique.



Ecrire la réaction de dosage de l'acide lactique par la soude, de formule chimique NaOH.

CORRECTION :

3 protons différents sont susceptibles de réagir : sur le groupement méthyle CH_3 , sur le groupement alcool OH et sur le groupement acide carboxylique COOH. Comme son nom l'indique, c'est de ce dernier que le proton sera le plus facilement arraché. La réaction acide-base s'écrit donc :



2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction. A 25°C , $K = 1,3 \cdot 10^{10}$. Peut-on considérer que la transformation chimique réalisée lors du dosage est totale ?

CORRECTION :

Par définition, une constante d'équilibre s'écrit à partir des activités des espèces réagissant (on peut donc exclure les ions Na^+ qui sont spectateurs :

$$K = \frac{(a_{\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-/a^\circ}) (a_{\text{H}_2\text{O}/a^\circ})}{(a_{\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}/a^\circ}) (a_{\text{OH}^-/a^\circ})}$$

L'eau étant le solvant, son activité est égale à l'activité standard d'un liquide. Les autres activités peuvent s'exprimer en concentration :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}] [\text{OH}^-]}$$

D'après l'énoncé, ce rapport est tellement grand ($> 10^2$) qu'on peut supposer la réaction de dosage comme étant totale.

3. Etablir l'expression de la constante d'acidité K_a du couple acide lactique / anion lactate en fonction de la constante d'équilibre K puis calculer sa valeur à 25°C . En déduire le pK_a du couple et préciser si l'acide lactique est un acide fort ou faible.

CORRECTION :

Le couple acide-base à considérer est $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}/\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-$. Sa constante d'acidité s'écrit donc :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}]}$$

D'après l'expression établie à la question 2 :

$$K_a = K [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{O}^+] = K \cdot K_e$$

avec K_e la constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau. D'où $K_a = 1,3 \cdot 10^{10} \times 10^{-14} = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

4. Déterminer la concentration C_a de la solution aqueuse d'acide lactique. En déduire la concentration en masse (exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) d'acide lactique dans le sang du sportif.

CORRECTION :

A l'équivalence du dosage, $C_a V_a = C_b V_b^{eq}$. Ce qui permet d'en déduire :

$$C_a = \frac{C_b V_b^{eq}}{V_a} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans la fiole jaugée de 50 mL, il y avait donc $n = C_a \times 0,05 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol d'acide lactique. D'après sa masse molaire, $M = 3 \times 12 + 3 \times 16 + 6 \times 1 = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cela représente donc une masse $m = M \times n = 0,0018 \text{ g}$.

Cette masse provient d'un millilitre de sang, la concentration en masse est donc $1,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui est bien supérieur à la valeur moyenne.