

**THIERRY BRIERE**

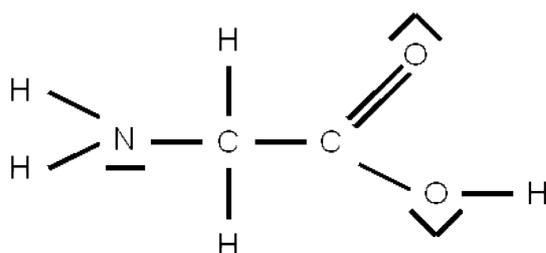
<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un <a href="#">contrat Creative Commons</a></p>
	<p><b>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 <a href="http://personnel.univ-reunion.fr/briere">http://personnel.univ-reunion.fr/briere</a> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</b></p>

**P.C.E.M.1 - TEST 11 – CORRIGE**

**Un acide aminé : Le glycolle**

On s'intéresse au glycolle, de structure de Lewis suivante :



Toutes les données thermodynamiques sont pour  $T = 300\text{ K}$  sous la pression de  $P = 1\text{ bar}$ .

Le glycolle est solide dans ces conditions..

Pour toutes les questions on suppose qu'on est à la même température de  $T = 300\text{ K}$ .

Pour cet acide aminé à  $T = 300\text{ K}$ , on prendra  $pK_{a1} = 5$  et  $pK_{a2} = 9$

On donne les enthalpies standards de formation suivantes :

	$\text{CO}_2\text{ (g)}$	$\text{H}_2\text{O(l)}$
$\Delta_{\text{formation}}H^0\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-400	-290

On donne les enthalpies standards de dissociation de liaisons suivantes :

Liaison	C-C	C-H	C-N	C-O	C=O	H-H	N-H	N≡N	O-H	O=O
$\Delta H^0$ dissociation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	350	400	300	350	800	400	400	1000	450	500

On donne les enthalpies standards de changement d'état suivantes :

	$C(s) = C(g)$	$H_2O(l) = H_2O(g)$	$NH_2-CH_2-COOH(s) = NH_2-CH_2-COOH(g)$
$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	700	40	200

**Question 1** : (4 points). L'enthalpie standard de formation d'une mole de cet acide aminé est :

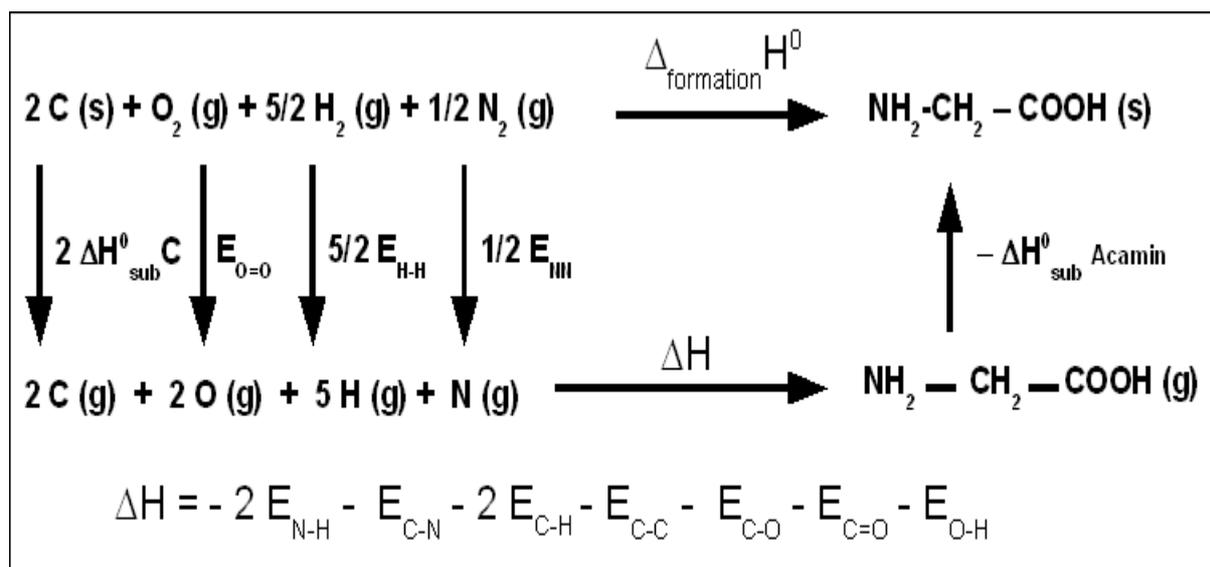
Réponse A :  $\Delta_{formation} H^0 = - 950$  kJ.mol<sup>-1</sup>

**Réponse B** :  $\Delta_{formation} H^0 = - 650$  kJ.mol<sup>-1</sup>

Réponse C :  $\Delta_{formation} H^0 = + 950$  kJ.mol<sup>-1</sup>

Réponse D :  $\Delta_{formation} H^0 = + 150$  kJ.mol<sup>-1</sup>

Réponse E :  $\Delta_{formation} H^0 = - 350$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>



### Cycle thermodynamique de formation du glycolle

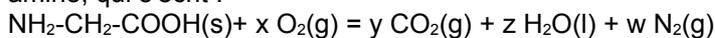
$$\Delta_f H^0 = 2*700 + 500 + 5/2*400 + 1/2*1000 - 2*400 - 300 - 2*400 - 350 - 350 - 800 - 450 - 200$$

$$\Delta_f H^0 = 1400 + 500 + 1000 + 500 - 800 - 300 - 800 - 350 - 350 - 800 - 450 - 200$$

$$\Delta_f H^0 = 3400 - 4050 = - 650 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**REPONSE B**

**Question 2** : (4 points). L'enthalpie standard de la réaction de combustion d'une mole de cet acide aminé, qui s'écrit :



est:

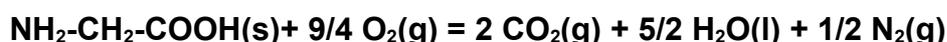
**Réponse A** :  $\Delta_R H^0 \text{ combustion} = - 285 \text{ J.K}^{-1}$

**Réponse B** :  $\Delta_R H^0 \text{ combustion} = - 325 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Réponse C** :  $\Delta_R H^0 \text{ combustion} = - 875 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Réponse D** :  $\Delta_R H^0 \text{ combustion} = - 125 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Réponse E** :  $\Delta_R H^0 \text{ combustion} = - 845 \text{ J.mol}^{-1}$



$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = 2 \Delta_f H^0 \text{CO}_2(\text{g}) + 5/2 \Delta_f H^0 \text{H}_2\text{O(l)} - \Delta_f H^0 \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH(s)}$$

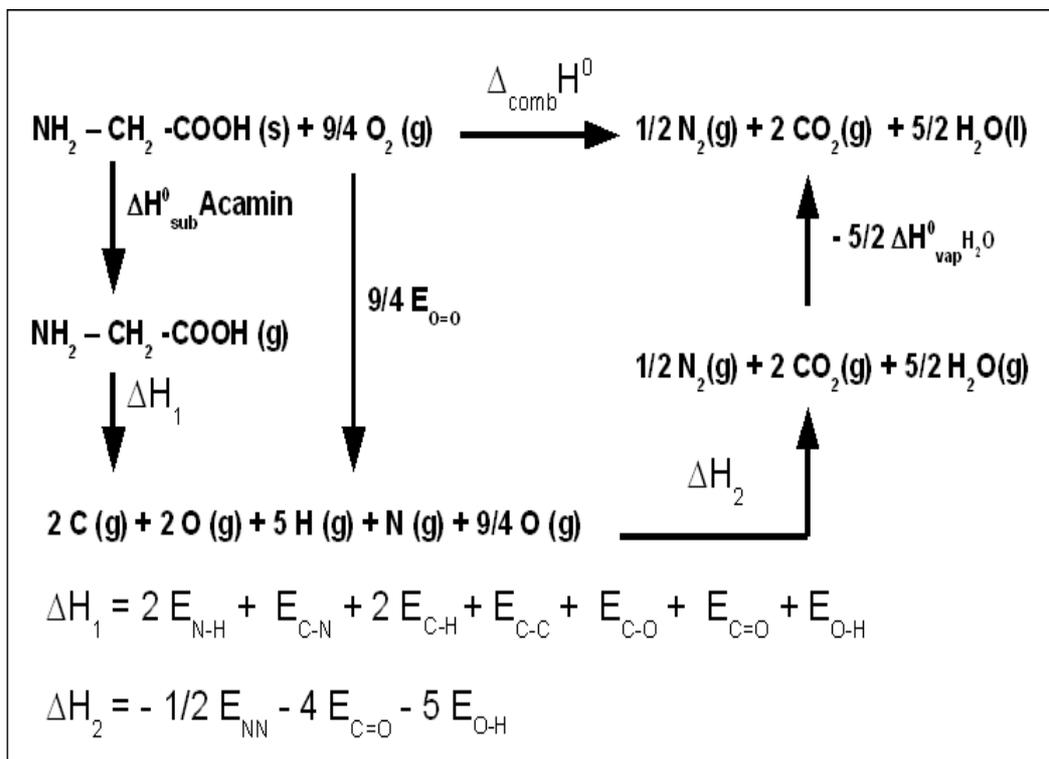
$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = 2 \cdot (-400) + 5/2 \cdot (-290) - (-650)$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = -800 - 725 + 650$$

$$\Delta_{\text{comb}} H^0 = - 875 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Remarque** :  $\Delta_f H^0 \text{N}_2(\text{g})$  et  $\Delta_f H^0 \text{O}_2(\text{g})$  sont nuls par définition.

Si on n'a pas préalablement calculé le  $\Delta_{\text{formation}} H^0$  du glycolle, on peut utiliser les énergies de liaisons.



Cycle thermodynamique de combustion du glycolle

$$\Delta_{\text{comb}}H^0 = \Delta_{\text{sub}}H^0 \text{ acamin} + \Delta H_1 + 9/4 E_{\text{O}=\text{O}} + 5/2 \Delta_{\text{vap}}H^0 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\Delta H_1 = 2 \cdot 400 + 300 + 2 \cdot 400 + 350 + 350 + 800 + 450$$

$$\Delta H_1 = 800 + 300 + 800 + 350 + 350 + 800 + 450 = 3850$$

$$9/4 E_{\text{O}=\text{O}} = 9/4 \cdot 500 = 1125$$

$$\Delta H_2 = -1/2 \cdot 1000 - 4 \cdot 800 - 5 \cdot 450$$

$$\Delta H_2 = -500 - 3200 - 2250 = -5950$$

$$\Delta_{\text{comb}}H^0 = 200 + 3850 + 1125 - 5950 - 5/2 \cdot 40$$

$$\Delta_{\text{comb}}H^0 = 200 + 3850 + 1125 - 5950 - 100$$

$$\Delta_{\text{comb}}H^0 = -875 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

### REPONSE C

**Question 3** : (2 points). Le diagramme de prédominance de cet acide aminé est :

<b>Réponse A</b>	
<b>Réponse B</b>	
<b>Réponse C</b>	
<b>Réponse D</b>	
<b>Réponse E</b>	

**Question 4 : (2 points).** Le pH d'une solution aqueuse à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de cet acide aminé est de :

Réponse A : pH = 5,0

Réponse B : pH = 6,0

**Réponse C : pH = 7,0,**

Réponse D : pH = 8,0

Réponse E : pH = 9,0

L'acide aminé sous forme d'amphion se comporte comme un ampholyte classique :  
 $pH = 1/2 (pKa_1 + pKa_2) = 1/2 (5 + 9) = 7$

**REPONSE C**

**Question 5 : (3 points).** On dissout 0,1 mole de cet acide aminé dans de l'eau puis on ajuste le pH de la solution obtenue à la valeur pH = 6. On obtient finalement ainsi un litre de solution de pH = 6. Dans cette solution, les molarités des diverses espèces seront :

	⊖ NH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>	⊕ NH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COOH	⊕      ⊖ NH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —COO <sup>-</sup>
	A <sup>-</sup>	AH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AH <sup>+</sup>
<b>Réponse A :</b>	9,08 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-4</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Réponse B :</b>	9,08 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Réponse C :</b>	9,08 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Réponse D :</b>	9,08 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>
<b>Réponse E :</b>	9,08 10 <sup>-5</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	9,08 10 <sup>-2</sup> mol.L <sup>-1</sup>

L'acide aminé se comporte comme un ampholyte classique, on peut pour simplifier l'écriture considérer les espèces AH<sub>2</sub><sup>+</sup>, AH<sup>+</sup> et A<sup>-</sup>.

$$pH = pKa_1 + \log R_1$$

$$\log R_1 = pH - pKa_1 = 6 - 5 = 1$$

$$R_1 = 10$$

$$R_1 = [AH^+] / [AH_2^+]$$

$$[AH^+] = R_1 \cdot [AH_2^+]$$

$$pH = pKa_2 + \log R_2$$

$$\log R_2 = pH - pKa_2 = 6 - 9 = -3$$

$$R_2 = 10^{-3}$$

$$R_2 = [A^-] / [AH^+]$$

$$[A^-] = R_1 \cdot [AH^+]$$

$$[A^-] = R_1 \cdot R_2 \cdot [AH_2^+]$$

$$C = [AH_2^+] + [AH^+] + [A^-]$$

$$C = [AH_2^+] + R_1 \cdot [AH_2^+] + R_1 \cdot R_2 \cdot [AH_2^+]$$

$$C = [AH_2^+] \cdot \{ 1 + R_1 + R_1 \cdot R_2 \}$$

$$[AH_2^+] = C / \{ 1 + R_1 + R_1 \cdot R_2 \}$$

$$[AH_2^+] = 0,1 / \{ 1 + 10 + 10 \cdot 10^{-3} \}$$

$$[AH_2^+] \sim 0,1 / 11 \sim 0,01 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } 9,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

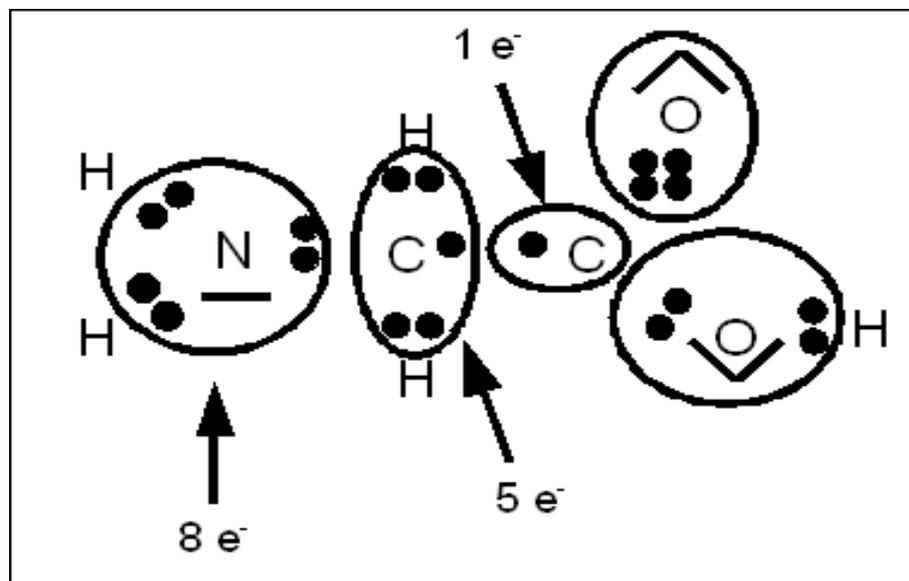
$$[AH^+] = R_1 \cdot [AH_2^+] \sim 10 \cdot 0,01 \sim 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } 9,08 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[A^-] = R_1 \cdot R_2 \cdot [AH_2^+] \sim 10 \cdot 10^{-3} \cdot [AH_2^+] \sim 10^{-2} \cdot 0,01 \sim 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ soit } 9,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

**Réponse E**

**Question 6** : (2 points). Dans le glycolle, les nombres d'oxydation des atomes d'azote et de carbone sont :

	<i>Azote de NH<sub>2</sub></i>	<i>Carbone de CH<sub>2</sub></i>	<i>Carbone de COOH</i>
<b>Réponse A</b>	N.O = - 3	N.O = - 1	N.O = +3
<b>Réponse B</b>	N.O = - 3	N.O = - 3	N.O = +3
<b>Réponse C</b>	N.O = 0	N.O = + 2	N.O = - 3
<b>Réponse D</b>	N.O = + 1	N.O = 0	N.O = - 1
<b>Réponse E</b> :	N.O = + 3	N.O = + 2	N.O = + 1

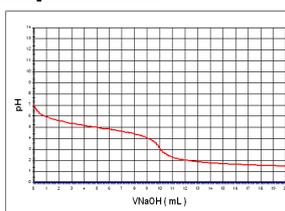


	<i>C</i> de CH <sub>2</sub>	<i>C</i> de COOH	<i>N</i> de NH <sub>2</sub>	<i>H</i>	<i>O</i>
Atome isolé	4	4	5	1	6
Molécule	5	1	8	0	8
Charge fictive	C <sup>-</sup>	C <sup>+3</sup>	N <sup>-3</sup>	H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
N.O	4 - 5 = -1	4 - 1 = +3	5 - 8 = -3	1 - 0 = +1	6 - 8 = -2

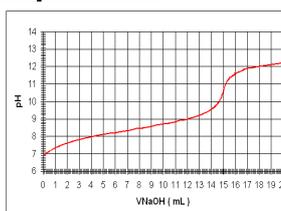
## REPONSE A

**Question 7 : (3 points).** Dans un bécher, on introduit un volume  $V_1 = 10$  mL d'une solution de glycolle à la concentration  $C_1 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>. On verse progressivement une solution de soude (Na<sup>+</sup> OH<sup>-</sup>) de concentration  $C_{\text{NaOH}} = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>. On suit la variation du pH en fonction du volume  $V_{\text{NaOH}}$  de soude versé. On obtient la courbe de titrage :

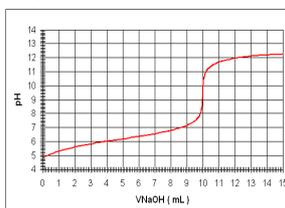
### Réponse A



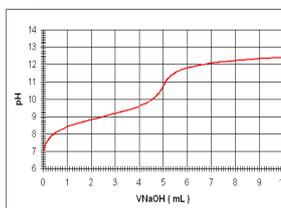
### Réponse B



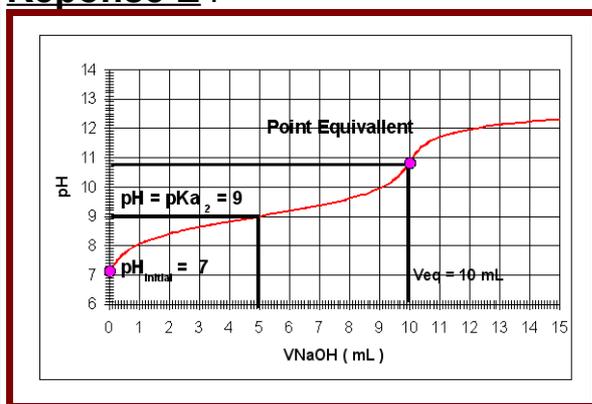
### Réponse C



### Réponse D



### Réponse E :



La réaction de titrage est :  $AH^+ + OH^- = A^- + H_2O$ .

L'amphion réagit en tant qu'acide.

On verse la base dans l'acide et le pH doit donc augmenter au cours du titrage, la courbe A doit donc être éliminée.

La stoechiométrie permet d'écrire  $C_1 V_1 = C_2 V_2$ .

Ici  $C_1 = C_2$  donc  $V_1 = V_2$  et  $V_{eq} = V_2 = V_{NaOH} = 10 \text{ mL}$

Seules les courbes C et E correspondent à ce critère.

On doit aussi avoir à la 1/2 équivalence  $pH \sim pKa$

Le pKa concerné est celui du couple  $AH^+ / A^-$  soit  $pKa_2 = 9$

Le pH doit donc être proche de 9 à la 1/2 équivalence.

Seule la courbe D correspond à ce dernier critère.

Enfin le pH initial doit être  $pHi = 1/2 (pKa_1 + pKa_2) = 7$ . C'est bien le cas.

**Réponse E.**