

Mineure BPC - ECUE Chimie

Annales Classées

Réactions d'oxydo-réduction à pH fixé

SUJET

2023 Session 1

Données :

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

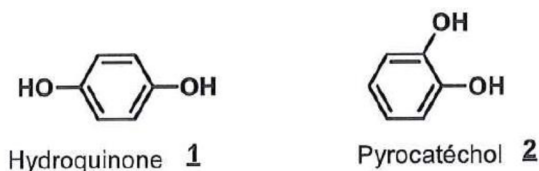
Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

À $T = 298 \text{ K}$: $RT\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

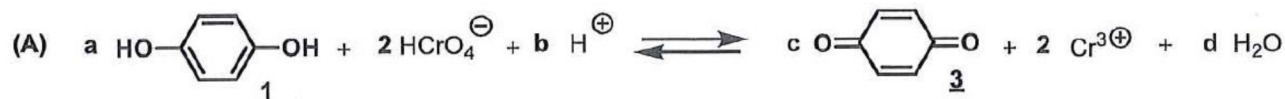
Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 2

L'hydroquinone **1** et le pyrocatechol **2** sont des polyphénols régioisomères dont on étudie quelques propriétés.



On s'intéresse à $T = 298 \text{ K}$ à la réaction d'oxydation de l'hydroquinone **1** en quinone **3** par les ions hydrogénochromate HCrO_4^- , à pH fixé à 2 selon la réaction (A) :



Données : Potentiels standard à 298K

$E^\circ(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,40 \text{ V}$

$E^\circ(\text{3/1}) = 0,70 \text{ V}$

Question 34 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la réaction (A) et le quotient de la réaction effectuée dans les conditions standard à pH fixé à 2 ?

- A) $b = 14, a = 2$
- B) $a = c$ et $b = d$
- C) Le quotient de la réaction (A) vaut 100 dans les conditions standard à pH fixé à 2.
- D) Le quotient de la réaction (A) vaut 10^{14} dans les conditions standard à pH fixé à 2.
- E) Le quotient de la réaction (A) vaut 10^{16} dans les conditions standard à pH fixé à 2.

Question 35 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la constante d'équilibre K et la constante d'équilibre apparente à pH fixé à 2 $K'_{\text{pH}=2}$ de la réaction (A) à $T = 298 \text{ K}$?

- A) $K'_{\text{pH}=2} = K$
- B) $K'_{\text{pH}=2} < K$
- C) $10^{14} \leq K'_{\text{pH}=2} \leq 10^{16}$
- D) $10^{53} \leq K'_{\text{pH}=2} \leq 10^{56}$
- E) $10^{69} \leq K'_{\text{pH}=2} \leq 10^{72}$

Question 36 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+})$ le potentiel standard apparent à $\text{pH} = 2$ du couple $\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}$?

- A) $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,12 \pm 0,02 \text{ V}$
- B) $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,26 \pm 0,02 \text{ V}$
- C) $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,34 \pm 0,02 \text{ V}$
- D) $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,40 \pm 0,02 \text{ V}$
- E) $E^{\circ}_{\text{pH}=2}(\text{HCrO}_4^- / \text{Cr}^{3+}) = 1,54 \pm 0,02 \text{ V}$

2022 Session 1

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

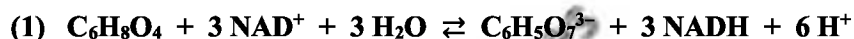
Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	16	21
exp(x)	1,2	1,3	1,5	1,6	1,8	2	8 900	10 ⁹
Ln(x)	-1,6	-1,2	-0,9	-0,7	-0,5	-0,35	2,8	3,0
Log(x)	-0,7	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,15	1,2	1,3
10 ^x	1,6	2,0	2,5	3,2	4	5	10 ¹⁶	10 ²¹

Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 1

L'aldéhyde citrique $C_6H_8O_4$ peut être oxydé par NAD^+ en citrate $C_6H_5O_7^{3-}$ selon la réaction (1) :



On note :

- la variation d'enthalpie libre standard à pH 7 de la réaction (1) : $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)}$
- la constante d'équilibre de la réaction (1) : $K_{(1)}$
- la constante d'équilibre apparente à pH 6 de la réaction (1) : $K'_{(1), pH=6}$
- la constante d'équilibre apparente à pH 7 de la réaction (1) : $K'_{(1)}$

Soient les couples redox $NAD^+/NADH$ et $C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4$.

Les potentiels standard à pH 7 sont notés $E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH)$ et $E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4)$.

Question 30 : A propos de la variation d'enthalpie libre standard à pH 7 de la réaction (1) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)}$ à 300 K, quelle est la proposition exacte ?

- A) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)} = -9 \times F \times (E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) - E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4))$
 B) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)} = 9 \times F \times (E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) - E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4))$
 C) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)} = -6 \times F \times (E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) - E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4))$
 D) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)} = 6 \times F \times (E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) - E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4))$
 E) $\Delta_r G^{\circ\prime}_{(1)} = 2 \times F \times (E^{\circ\prime}(NAD^+/NADH) - E^{\circ\prime}(C_6H_5O_7^{3-}/C_6H_8O_4))$

2022 Session 2

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

$$\begin{aligned} \text{A } T = 300 \text{ K :} \quad & RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad 2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ & F = 10^5 \text{ C.mol}^{-1} \quad RT \ln(10)/F = 0,06 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\ln(x) = 2,3 \times \log(x)$$

Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

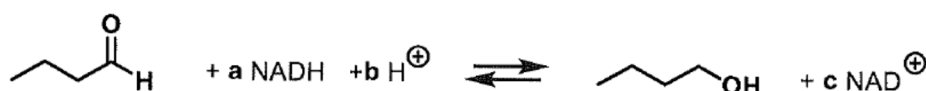
x	0,2	0,7	2,6	4,5	9,6	$10^{5,2}$
exp(x)	1,2	2	13,5	90	14764	/
Ln(x)	-1,6	-0,35	1,0	1,5	2,3	12,0
Log(x)	-0,7	-0,15	0,4	0,65	0,98	5,2
10^x	1,6	5	398	31622	$4 \cdot 10^9$	/

Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 3

Le butanol est un biocarburant potentiel qui peut être obtenu par fermentation chez les bactéries *Clostridia*.

La dernière étape de son obtention par fermentation est la réduction du butanal par NADH, notée réaction (2) :



On note :

- les potentiels standard biologiques : $E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH})$ et $E^\circ(\text{butanal}/\text{butanol})$
- la force électromotrice standard de la réaction (2) : E°
- la force électromotrice standard à pH fixé à 7 de la réaction (2) : E°'
- la force électromotrice de la réaction (2) : E

Données à 300K : $E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = -0,32 \text{ V}$ $E^\circ(\text{butanal}/\text{butanol}) = -0,20 \text{ V}$

Question 5 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la réaction (2) et sa constante d'équilibre biologique K' à $T = 300\text{ K}$?

- A) $a = b = c$
- B) $b = 2$
- C) $a = 2$
- D) $K' \geq 10^4$
- E) $K' \geq 10^6$

Question 6 : Quelle est la ou quelles sont les proposition(s) exacte(s) concernant la force électromotrice E de la réaction (2) à $T = 300\text{ K}$?

- A) $E = E^{\circ'} - 0,03 \log \frac{[butanol] \times [NAD^+]}{[butanal] \times [NADH]}$
- B) $E = E^{\circ'} + 0,03 \log \frac{[butanol] \times [NAD^+]}{[butanal] \times [NADH]}$
- C) $E = E^{\circ} - 0,03 \text{ pH} - 0,03 \log \frac{[butanol] \times [NAD^+]}{[butanal] \times [NADH]}$
- D) $E = E^{\circ} + 0,03 \text{ pH} - 0,03 \log \frac{[butanol] \times [NAD^+]}{[butanal] \times [NADH]}$
- E) $E = E^{\circ} + 0,12 \text{ pH} + 0,03 \log \frac{[butanol] \times [NAD^+]}{[butanal] \times [NADH]}$

2021 Session 1

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

A T= 300 K : $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\text{Ln}(x) = 2,3 \times \log(x)$

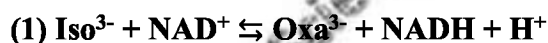
Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,4	0,6	2,5	24	120	180	10^8
exp(x)	1,5	1,8	12,2	$2,6 \cdot 10^{10}$	$1,3 \times 10^{52}$	$1,5 \times 10^{78}$	/
Ln(x)	- 0,9	- 0,5	0,9	3,2	4,8	5,2	18
Log(x)	- 0,4	- 0,2	0,4	1,4	2,1	2,3	8
10^x	2,5	4	316	10^{24}	10^{120}	10^{180}	/

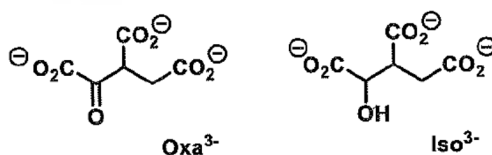
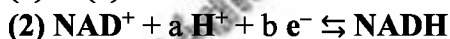
Les numérotations des réactions et des composés est spécifique à chaque exercice.

Exercice 1

L'enzyme *isocitrate déshydrogénase*, catalyse l'oxydation de l'isocitrate Iso^{3-} par NAD^+ en oxalosuccinate Oxa^{3-} . Le bilan de la réaction (1) intervenant lors du cycle de Krebs est représenté ci-après :



Soient les couples redox NAD^+/NADH et $\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}$ et les équations de couple associées notées respectivement (2) et (3) :



On note :

- les potentiels standard : $E^\circ(\text{NAD}^+/\text{NADH})$ et $E^\circ(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-})$
- les potentiels standard à pH fixé : $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\text{NAD}^+/\text{NADH})$ et $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-})$
- les potentiels standard à pH 7: $E^{\circ'}(\text{NAD}^+/\text{NADH})$ et $E^{\circ'}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-})$

Question 39 : A propos des équations de couple redox (2) et (3) et des potentiels standard apparents à pH fixé à 300 K, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) $a = b = c = d = 2$
- B) $a = b = c = d = 1$
- C) $E^{\circ}_{\text{pH}}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) = E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - 0,03 \text{ pH}$
- D) $E^{\circ}_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) = E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) - 0,06 (\text{pH}-7)$
- E) $E^{\circ}_{\text{pH}}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) = E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) - 0,06 (\text{pH}+7)$

Question 40 : A propos de la force électromotrice E associée à la réaction (1) effectuée à pH fixé à 7 à 300 K, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

- A) $E = E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) + 0,03 \log \frac{[\text{Oxa}^{3-}] \times [\text{NADH}]}{[\text{Iso}^{3-}] \times [\text{NAD}^+]}$
- B) $E = E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) - E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) + 0,03 \log \frac{[\text{Oxa}^{3-}] \times [\text{NADH}]}{[\text{Iso}^{3-}] \times [\text{NAD}^+]}$
- C) $E = E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-}) + 0,03 \log \frac{[\text{Iso}^{3-}] \times [\text{NAD}^+]}{[\text{Oxa}^{3-}] \times [\text{NADH}]}$
- D) $E = 0$ à l'équilibre chimique
- E) $E = E^{\circ}(\text{NAD}^+/\text{NADH}) - E^{\circ}(\text{Oxa}^{3-}/\text{Iso}^{3-})$ à l'équilibre chimique

2021 Session 2

Pour simplifier les calculs, on utilisera les ordres de grandeur ci-dessous :

A T = 300 K : $RT = 2,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $2,3RT = 5,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $F = 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$ $RT\ln(10)/F = 0,06 \text{ V}$

$\ln(x) = 2,3 \times \log(x)$

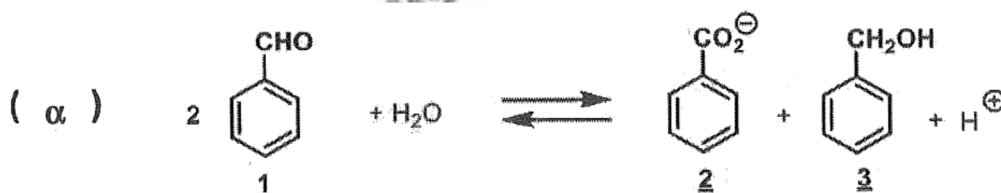
Exponentielle, logarithme népérien, logarithme décimal et puissance de 10 :

x	0,02	0,4	0,7	16	38	$10^{2,7}$	10^8
exp(x)	1	1,5	2	8 900	32	$4,6 \cdot 10^{217}$	/
Ln(x)	- 3,9	- 0,9	- 0,35	2,8	3,6	6,2	18
Log(x)	- 1,7	- 0,4	- 0,15	1,2	1,6	2,7	8
10^x	1	2,5	5	10^{16}	10^{38}	/	/

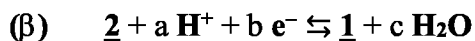
Les numérotations des réactions et des composés sont spécifiques à chaque exercice.

Exercice 2

On s'intéresse à l'équilibre (α) entre le benzaldéhyde 1, l'anion benzoate 2 et l'alcool benzylique 3 en solution aqueuse à pH fixé (soit à 7, soit à 5) :



Soient les équations des couples redox benzoate 2 /benzaldéhyde 1 et benzaldéhyde 1 /alcool benzylique 3 :



On note :

- les potentiels standard : $E^\circ(\underline{2}/\underline{1})$ et $E^\circ(\underline{1}/\underline{3})$
- les potentiels standard à pH=7: $E^{\circ'}(\underline{2}/\underline{1})$ et $E^{\circ'}(\underline{1}/\underline{3})$
- les potentiels standard à pH fixé : $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\underline{2}/\underline{1})$ et $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\underline{1}/\underline{3})$

Données :

$E^{\circ'}(\underline{2}/\underline{1}) = - 600 \text{ mV}$

$E^{\circ'}(\underline{1}/\underline{3}) = - 200 \text{ mV}$

Question 33 : A propos des équations de couple redox (β) et (γ), des potentiels standard apparents à pH fixé à 300 K, et de la force électromotrice E associée à la réaction (α) effectuée à pH =7 à 300 K, quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

A) $a = b = d = f = 2$

B) $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\underline{2}/\underline{1}) = E^{\circ}(\underline{2}/\underline{1}) - 0,06 \text{ pH}$

C) $E^{\circ'}_{\text{pH}}(\underline{2}/\underline{1}) = E^{\circ}(\underline{2}/\underline{1}) - 0,09 \text{ pH}$

D) $E = E^{\circ'}(\underline{1}/\underline{3}) - E^{\circ'}(\underline{2}/\underline{1}) - 0,03 \log \frac{[2] \times [3]}{[1]^2}$

E) $E = E^{\circ'}(\underline{2}/\underline{1}) - E^{\circ'}(\underline{1}/\underline{3}) + 0,03 \log \frac{[2] \times [3]}{[1]^2}$

Question 34 : A propos de la constante d'équilibre à pH fixé à 7, K' et de celle à pH fixé à 5, $K'_{\text{pH}=5}$ de la réaction (α), quelle est (ou quelles sont) la (ou les) proposition(s) exacte(s) ?

A) $10^{12} < K' < 10^{13}$

B) $10^{13} < K' < 10^{14}$

C) $10^{15} < K'_{\text{pH}=5} < 10^{16}$

D) $10^{14} < K'_{\text{pH}=5} < 10^{15}$

E) $10^{11} < K'_{\text{pH}=5} < 10^{13}$