

Problème 1 – ULM 2025

L'utilisation des calculatrices est interdite.

Indications / Aides

- Pour résoudre facilement les questions 3 et 4, il est indispensable de tracer le diagramme primitif (NO/pH).
- Il est indispensable de s'entraîner à faire les calculs sans calculatrice et de prendre le temps de faire les applications numériques demandées.
- La question 6 est lourde mais les résultats numériques sont nécessaires pour la suite. Calculer au moins le potentiel redox standard des couples $\Phi/\Phi H_2$ et $\Phi H_2^+/\Phi H_2$.
Pour le couple : $\Phi/\Phi H_2^+ : E^\circ = 0,321 V$
- Question 9 : pour plus de clarté, il faut reproduire le diagramme E-pH de la figure (c) avec différentes couleurs. Le raisonnement doit reposer sur les domaines de prédominance (disjoints ou non).

Les flavines sont des cofacteurs très communs en biologie. On les retrouve dans de très nombreux processus (respiration, nombreuses réactions catalytiques), dans lesquels elles sont impliquées dans des réactions de transfert d'électron et de proton. Les flavines peuvent en effet échanger 2 électrons et 2 protons. La flavine possède trois degrés d'oxydation : la forme quinone, la plus oxydée ; la forme semi-réduite dite semiquinone ; et la forme totalement réduite hydroquinone.

La formule semi-développée générique des flavines dans la forme quinone totalement déprotonée est reproduite sur la figure 1. Cette forme sera notée Φ par la suite. Les flavines possèdent toutes le même noyau isoalloxazine, constitué de trois cycles à 6, et diffèrent par la nature du groupement R. Certains atomes du cycle isoalloxazine ont été numérotés selon une numérotation standard qui sera utilisée dans la suite du problème.

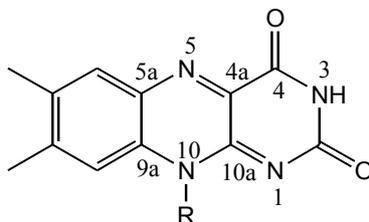


Figure 1 – Formule semi-développée générique des flavines dans la forme quinone totalement déprotonée. Le noyau isoalloxazine, commun à toutes les flavines, est lié à un groupement R qui distingue les différentes flavines.

Réactivité rédox de la flavine mononucléotide

Dans cette partie, on va s'intéresser aux différentes formes rédox et acido-basiques de la flavine mononucléotide (FMN). On utilisera la notation générique Φ pour décrire la forme la plus oxydée et totalement déprotonée, telle que représentée sur la figure 1. La forme hydroquinone doublement protonée est une forme neutre qui sera notée ΦH_2 . Différentes données thermodynamiques relatives aux couples rédox et acido-basiques de la FMN sont données en annexe. Dans cette partie, on travaille en phase aqueuse à 298 K et on précise que toutes les espèces sont solubles.

1. Quels sont les deux sites de protonation envisageables sur le groupe isoalloxazine ? Justifier.

- Ces deux sites ne sont pas équivalents. En raisonnant sur la proximité avec les groupes CO, quel est celui qui est protoné le plus facilement ? Justifier.
- Quelles sont les 9 formes rédox et acido-basiques qu'on peut potentiellement imaginer entre les formes Φ et ΦH_2 ? Les classer par état d'oxydation croissant. On ne demande pas d'écrire les formes semi-développées de ces espèces.
- En utilisant les données fournies en annexe, indiquer les espèces à considérer pour tracer le diagramme potentiel-pH pour un pH compris entre 0 et 11 (au-delà de pH =11, l'atome N₃ peut se déprotoner).
- Écrire les demi-équations électroniques des différents couples rédox possibles en considérant ces espèces, en indiquant le domaine de pH dans lequel elles sont à considérer.
- Exprimer le potentiel rédox standard des couples $\Phi/\Phi H$, $\Phi/\Phi H_2^+$, $\Phi H/\Phi H_2$ et $\Phi H_2^+/\Phi H_2$ en fonction des constantes thermodynamiques (potentiels rédox standard et pKa) fournies. On donne les résultats numériques suivants : $0,06 \times 8,6 = 0,516$; $0,06 \times 6,6 = 0,396$; $0,06 \times 2,3 = 0,138$. Faire les applications numériques.
- Exprimer les équations des frontières du diagramme potentiel-pH pour les couples $\Phi H_2^+/\Phi H_2$ et $\Phi/\Phi H_2^+$ en fonction des données du problème. On considère qu'à la frontière la concentration des 2 espèces rédox en solution est égale.

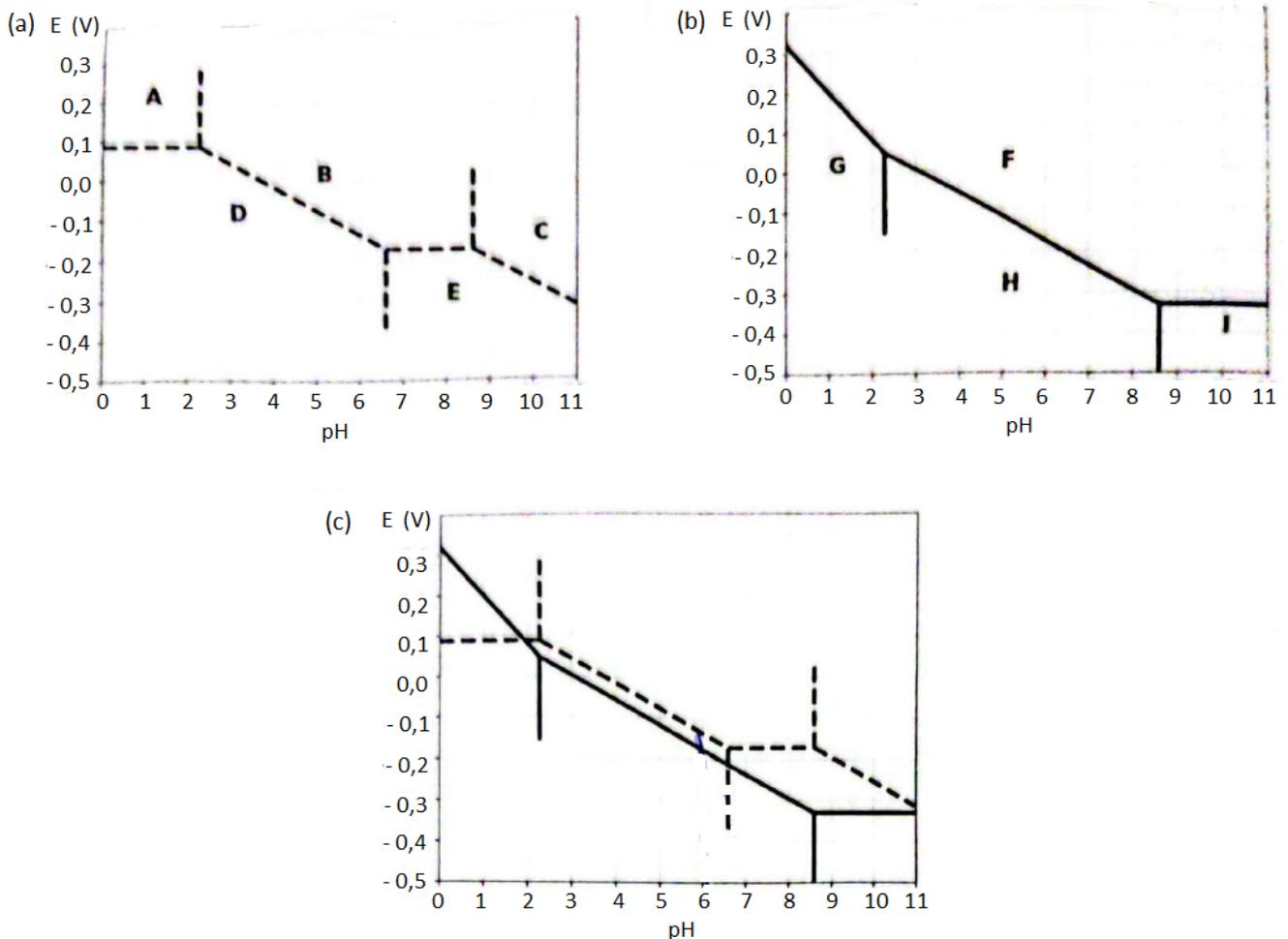


Figure 2 – Diagrammes potentiel-pH de la FMN

On donne dans la figure 2 les diagrammes potentiel-pH obtenus pour la FMN. Dans les figures 2a et 2b sont représentées les frontières pour les couples des formes quinone/semiquinone et semiquinone/hydroquinone. La figure 2c correspond à la superposition de ces deux diagrammes potentiel-pH. On considère qu'à la frontière entre deux espèces rédox en solution leur concentration est égale.

8. Attribuer, en justifiant, les figures (a) et (b) aux couples quinone/semiquinone et semiquinone/hydroquinone. Attribuer ensuite les différents domaines de prédominance aux espèces déterminées à la question 4 pour chacune des figures.

9. En déduire qu'en solution la forme semiquinone de FMN n'est stable thermodynamiquement qu'à pH acide. Exprimer le pH limite en-dessous duquel la forme semiquinone de FMN peut être majoritaire. Déterminer (en indiquant votre raisonnement) graphiquement sa valeur (à 0,1 près en unité de pH). Vérifier cette valeur en faisant l'application numérique. On donne pour cela le résultat numérique suivant : $0,161/0,12 = 1,34$.

10. Écrire l'équilibre de dismutation de la forme semiquinone de la FMN à pH = 6, en considérant les espèces acido-basiques les plus stables à ce pH. On note K_{dis} la constante de cet équilibre. Exprimer $\log(K_{dis})$ en fonction des données du problème.

11. Quel est ainsi le couple rédox à plutôt considérer pour la FMN en solution aqueuse à pH = 6 ? Écrire la demi-équation rédox correspondante. On donne les résultats numériques suivants : $0,06 \times 8,6 = 0,516$; $0,06 \times 6,6 = 0,396$. Que vaut le potentiel rédox standard de ce couple ?

Annexes : données thermodynamiques relatives aux couples rédox et acido-basiques de la flavine mononucléotide (FMN)

• *Valeurs de pK_a*

Couple acido-basique	$\Phi H_2/\Phi H^-$	$\Phi H^-/\Phi^{2-}$	$\Phi H_2^+/\Phi H$	$\Phi H/\Phi$	$\Phi H_2^{2+}/\Phi H^+$	$\Phi H^+/\Phi$
pK_a	6,6	> 14	2,3	8,6	< 0	- 2,8

• *Potentiels redox standard :*

$\Phi H/\Phi H^-$	$E^\circ_1 = - 172 \text{ mV}$
Φ/Φ^-	$E^\circ_2 = - 333 \text{ mV}$

• On prendra :

$$\frac{RT \ln(10)}{F} = 0,06 \text{ V à } 298 \text{ K}$$

Problème 2. Dosage de l'ammoniac dans le Destop®

Données à 25 °C

- $pK_A(\text{H}_3\text{O}^\oplus/\text{H}_2\text{O}) = 0$ $pK_A(\text{NH}_4^\oplus/\text{NH}_3) = 9,2$ $pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\ominus) = 14,0$
- Phénolphtaléine : zone de virage : $\text{pH} = 8 - 9,9$; teinte acide : incolore – teinte basique : rose

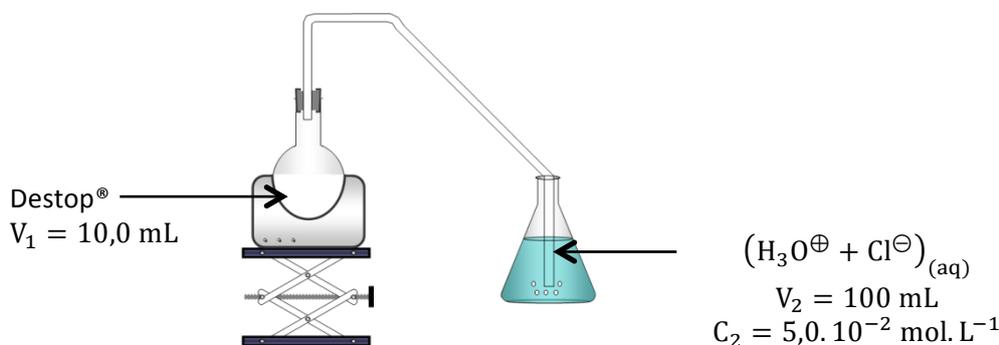
Le Destop® est utilisé afin de déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^\oplus + \text{HO}^\ominus$)_(aq) (à 20 % en masse) à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac dont l'odeur désagréable permet de ne pas le confondre avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration C_1 en ammoniac indiquée par le fabricant : $C_1 = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'objectif de l'étude est de montrer en quoi le protocole expérimental proposé dans **les documents 1 et 2** permet de doser l'ammoniac dans le Destop®.

1. Expliquer qualitativement la nécessité de distiller l'ammoniac au lieu de le doser directement.
2. Indiquer l'intérêt de placer un barboteur contenant de la phénolphtaléine à la fin de la distillation.
3. Indiquer les espèces acido-basiques présentes dans la solution (S).
4. Proposer des équations pour les réactions de dosage par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
5. Justifier le choix de ne pas se contenter d'un dosage pH-métrique.
6. Choisir la concentration C_3 pour avoir une valeur du volume $V_{\text{éq}2}$ à la seconde équivalence proche de 20 mL.
7. Établir les relations exploitant les équivalences permettant de vérifier la concentration d'ammoniac dans le Destop®. En déduire l'ordre de grandeur attendu pour le volume $V_{\text{éq}1}$ à la première équivalence.
8. Proposer une verrerie pour prélever les volumes V_1 et V_2 . Les concentrations C_2 et C_3 doivent-elles être connues précisément ?
9. La concentration en ammoniac peut-elle être déterminée avec le seul dosage pH-métrique. Si oui, faut-il apporter des modifications aux réponses à la question 8 ?

DOCUMENT 1 – MODE OPERATOIRE

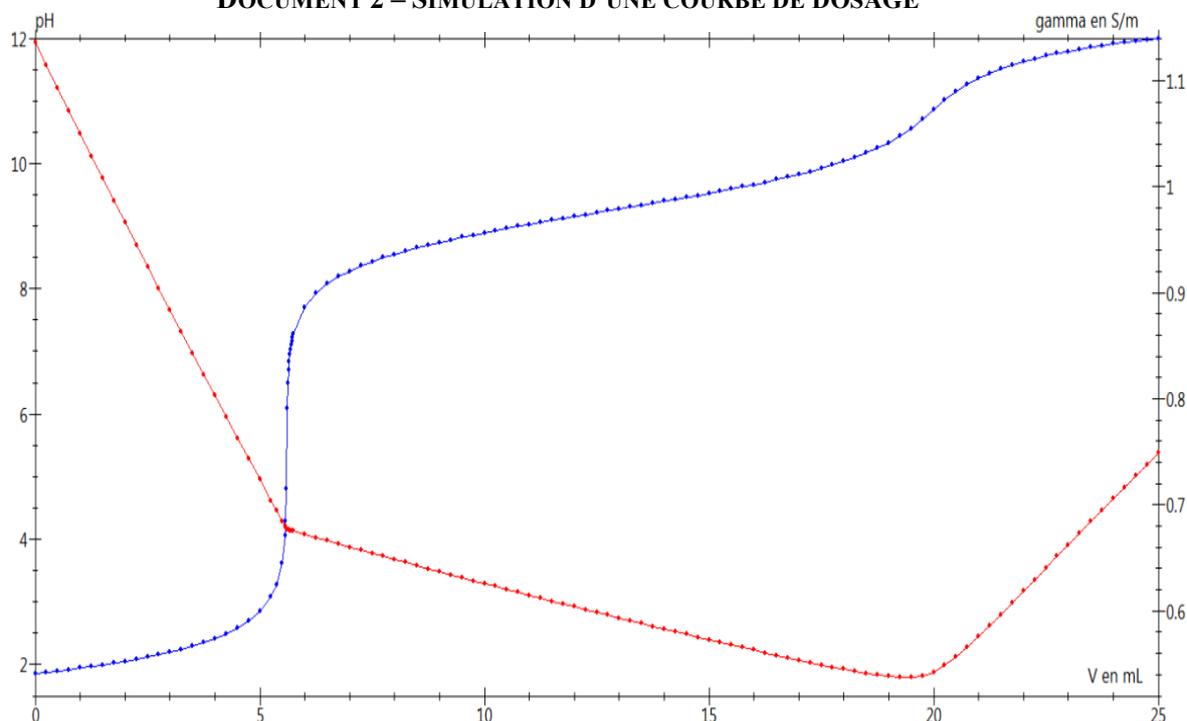
Distiller sous hotte un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de Destop® à l'aide du montage ci-après ; le gaz formé – constitué d'eau et d'ammoniac – barbote et se dissout totalement dans un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^\oplus + \text{Cl}^\ominus$)_(aq) de concentration égale à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note (S) la solution obtenue après barbotage.



Au bout d'une heure, remplacer l'erlenmeyer collecteur par un barboteur rempli d'eau distillée contenant de la phénolphtaléine. La solution dans le barboteur doit rester incolore.

Doser simultanément par pH-métrie et par conductimétrie la totalité de la solution (S) par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(\text{Na}^{\oplus} + \text{HO}^{\ominus})_{(\text{aq})}$ de concentration C_3 . Repérer les deux équivalences $V_{\text{éq1}}$ et $V_{\text{éq2}}$.

DOCUMENT 2 – SIMULATION D'UNE COURBE DE DOSAGE



Simulation des courbes de dosages pH-métrique et conductimétrique (la conductivité est notée gamma γ) d'une solution aqueuse contenant un mélange de chlorure d'ammonium $(\text{NH}_4^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus})_{(\text{aq})}$ et d'acide chlorhydrique $(\text{H}_3\text{O}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus})_{(\text{aq})}$ par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $(\text{Na}^{\oplus} + \text{HO}^{\ominus})_{(\text{aq})}$.