

## TEST FACULTATIF C

15 décembre 2006

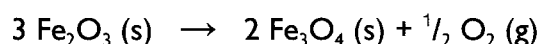
## CORRIGÉ

Section:  Chimie  Pharmacie  Enseignement  Sciences forensiques

- Les réponses seront inscrites dans les **cadres** prévus à cet effet. Elles devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les **résultats numériques** devront être donnés avec leurs **unités de mesure**.
- La durée globale de l'épreuve est de **45 minutes**.
- En dehors du matériel d'écriture et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de pages A4** au maximum et d'une **calculatrice scientifique** est autorisé.

Problème 1

A 25°C, l'entropie standard de la réaction :

est  $\Delta S_r^\circ = + 125,4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Dans les mêmes conditions, les enthalpies standard de formation des deux oxydes ferrique et magnétique sont respectivement  $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = - 821,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta H_f^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) = - 1116,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- a) A partir de ces données, déterminer lequel de ces deux oxydes est thermodynamiquement stable à 25°C et sous une pression de O<sub>2</sub> pur de 1 atm.

*Une réaction chimique ne peut évoluer spontanément que vers le composé le plus stable. Le critère de spontanéité d'une transformation est  $\Delta G_r^\circ < 0$ . Il faut donc calculer la valeur  $\Delta G_r^\circ$  de l'enthalpie libre de la réaction dans les conditions standard.*

$$\underline{\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ}$$

*$\Delta S_r^\circ$  et  $T$  sont connus; reste à déterminer  $\Delta H_r^\circ$ .*

Loi de Hess :

$$\Delta H_r^\circ = \sum_i n_i \Delta H_f^\circ(\text{produit})_i - \sum_j n_j \Delta H_f^\circ(\text{réactif})_j$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ &= 2(-1116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 0 - 3(-821,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= \underline{+232,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= +232,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} (125,4 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \\ &= \underline{+194,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \end{aligned}$$

La réaction de conversion de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'est pas spontanée. La réaction inverse, par contre, l'est.

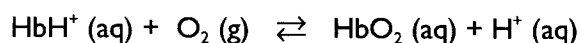
L'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est thermodynamiquement le plus stable.

- b) Sachant que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , l'oxyde ferrique, est le principal constituant de la rouille, cela vous paraît-il logique ? Justifier votre réponse.

La rouille est l'étape ultime dans la transformation spontanée du fer en présence d'oxygène. Il est donc logique qu'elle contienne l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  le plus stable thermodynamiquement.

## Problème 2

L'hémoglobine Hb, responsable du transport de l'oxygène moléculaire  $\text{O}_2$  au sein de l'organisme, peut fixer un proton  $\text{H}^+$  pour donner  $\text{HbH}^+$ . La fixation de l'oxygène moléculaire sur l'hémoglobine pour en assurer le transport peut être schématisée par la réaction :



- a) Au niveau des poumons, l'hémoglobine est à raison de 96 % sous la forme  $\text{HbO}_2$ . Calculer la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus sachant que le pH du sang est égal à 7,4 et que l'air, considéré à une pression de 1 atm, contient 20 % d'oxygène  $\text{O}_2$  et 80 % d'azote  $\text{N}_2$ . Les coefficients d'activité des espèces  $\text{HbO}_2$  et  $\text{HbH}^+$  dans le sang sont respectivement de  $\gamma(\text{HbO}_2) = 1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\gamma(\text{HbH}^+) = 0,92 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La constante d'équilibre thermodynamique s'écrit dans ce cas :

$$K = \frac{a(\text{HbO}_2) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{HbH}^+) \cdot a(\text{O}_2)}$$

La donnée précise que  $\frac{[HbO_2]}{[HbO_2] + [HbH^+]} = 0.96$

$$\text{Il en découle } \frac{[HbO_2]}{[HbH^+]} = \frac{0.96}{1-0.96} = \frac{96}{4} = 24$$

$$\Rightarrow \frac{a(HbO_2)}{a(HbH^+)} = \frac{[HbO_2] \cdot \gamma(HbO_2)}{[HbH^+] \cdot \gamma(HbH^+)} = 24 \cdot \frac{1}{0.92} = 26.09$$

$$a(H^+) = 10^{-pH} = 10^{-7.4} = 3.98 \cdot 10^{-8}$$

$$a(O_2) = \frac{P(O_2)}{P^0} = \frac{x(O_2) \cdot P_{tot}}{P^0} = \frac{0.20 \cdot 1 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = 0.20$$

$$\Rightarrow K = 26.09 \cdot \frac{3.98 \cdot 10^{-8}}{0.20} = \underline{\underline{5.19 \cdot 10^{-6}}}$$

- b) Quel serait le taux d'hémoglobine sous la forme  $HbO_2$  si la pression partielle d'oxygène devait s'abaisser à une valeur  $P(O_2) = 0.06$  atm et que le  $pH$  et les valeurs des coefficients d'activité  $\gamma$  restaient inchangés ?

$$K = \frac{a(HbO_2)}{a(HbH^+)} \cdot \frac{a(H^+)}{a(O_2)} = \frac{[HbO_2]}{[HbH^+]} \cdot \frac{1}{0.92} \cdot \frac{a(H^+)}{a(O_2)}$$

$$\Rightarrow \frac{[HbO_2]}{[HbH^+]} = 0.92 \cdot K \cdot \frac{a(O_2)}{a(H^+)} = 0.92 \cdot K \cdot \frac{P(O_2)/P^0}{10^{-pH}}$$

$$= 0.92 \cdot 5.19 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{0.06}{3.98 \cdot 10^{-8}} = 7.20$$

Soit  $x$  le taux d'hémoglobine sous forme  $HbO_2$ .

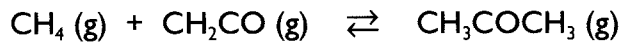
On a alors :

$$\frac{[HbO_2]}{[HbH^+]} = \frac{x}{1-x} = 7.2$$

$$\Rightarrow x = \frac{7.2}{1+7.2} = \underline{\underline{0.88}} \text{ (88\%)}$$

### Problème 3

En phase gazeuse, le méthane  $\text{CH}_4$  réagit avec le cétène  $\text{CH}_2\text{CO}$  pour former la propanone (acétone) selon la réaction :



A partir d'un mélange initial d'une mol de méthane et d'une mol de cétène, on obtient 0,986 mol de propanone à  $T = 400 \text{ K}$  et sous une pression totale à l'équilibre de 1 atm. Calculer  $K_p$  à 400 K.

On peut dessiner le tableau d'avancement suivant :

| Composé                | $\text{CH}_4$ | $\text{CH}_2\text{CO}$ | $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ |
|------------------------|---------------|------------------------|----------------------------|
| $n_{\text{initial}}$   | 1             | 1                      | 0                          |
| $n_{\text{équilibre}}$ | $1 - 0,986$   | $1 - 0,986$            | 0,986                      |

Le nombre total de mol de gaz à l'équilibre est  $n_t = 1 - 0,986 + 1 - 0,986 + 0,986 = 1,014 \text{ mol}$

La constante d'équilibre  $K_p$  s'exprime en fonction des pressions partielles de chaque gaz :

$$K_p = \frac{P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{P_{\text{CH}_2\text{CO}} \cdot P_{\text{CH}_4}} \quad \text{avec pour chaque gaz : } P_i = \frac{n_i}{n_t} \cdot P_t$$

$$\text{Ici } P_t = 1 \text{ atm} \Rightarrow K_p = \frac{0,986/1,014}{\left(\frac{0,014}{1,014}\right)^2} = \frac{0,986 \cdot 1,014}{(0,014)^2}$$

$$\underline{\underline{K_p = 5,1 \cdot 10^3}}$$

Fin de l'épreuve