

TEST FACULTATIF D

29 janvier 2007

Nom: _____ Prénom: _____

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. Au besoin, poursuivre au verso de la feuille.
- Les **résultats numériques** devront toujours être accompagnés de leurs **unités de mesure**.
- La durée globale de l'épreuve est de **1 h 30 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

On dispose des données thermodynamiques suivantes :

Composé	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O ₂ (l)
ΔH_f° [kJ · mol ⁻¹]	0	0	- 285,6	- 187,6
S° [J · mol ⁻¹ · K ⁻¹]	130	205	70	143

- a) Ecrire la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (l) à partir de O₂ (g) et H₂ (g). Déterminer l'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de formation de H₂O₂ liquide à 25°C.

- b) Le peroxyde d'hydrogène à l'état liquide est-il stable par rapport aux éléments qui le constituent ? (Justifier la réponse)

- c) Le peroxyde d'hydrogène liquide peut se décomposer en eau liquide et en oxygène gazeux O_2 . Ecrire la réaction mettant en jeu une mol de O_2 . Indiquer le nombre d'oxydation de chacun des éléments dans les réactifs et les produits.

- d) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de décomposition de H_2O_2 (l) à $25^\circ C$

- e) Exprimer littéralement la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de décomposition de H_2O_2 et calculer sa valeur numérique.

- f) Le peroxyde d'hydrogène est-il stable par rapport à l'eau et à l'oxygène moléculaire ? Ce résultat est-il compatible avec le fait de pouvoir produire et conserver longtemps des solutions aqueuses de H_2O_2 ?

Problème 2

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 se comporte en solution dans l'eau comme un monoacide faible.

- a) Ecrire l'équilibre acido-basique correspondant et donner l'expression de la constante d'acidité K_a .

- b) Le pK_a de H_2O_2 est égal à 11,75. Calculer le taux de dissociation α de H_2O_2 dans une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration analytique $c = 0.224$ M. Justifier les approximations éventuelles.

Problème 3

L'acide ascorbique (vitamine C) est un diacide, dont les constantes d'acidité sont données par $pK_{a1} = 4,17$ et $pK_{a2} = 11,57$. On note AscH^- et Asc^{2-} les espèces acide-base dérivées de l'acide ascorbique AscH_2 . On dissout un comprimé de vitamine C dans 100 ml d'eau pure. Le pH de la solution ainsi préparée est égal à 2,86.

- a) Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé sachant que sa masse molaire est $M = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Justifier les approximations éventuelles.

- b) Déterminer le volume de NaOH (aq) de concentration analytique $c = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ qu'il faut ajouter à la solution préparée précédemment pour neutraliser la première acidité de l'acide ascorbique qu'elle contient.

c) Quelle est la valeur du pH de la solution après cette dernière opération ?

Problème 4

Une pile électrochimique est constituée par deux lames d'argent métallique plongeant dans deux compartiments respectifs contenant des solutions aqueuses de nitrate d'argent $AgNO_3$ (solutions d'ions Ag^+). L'activité des ions Ag^+ dans le premier compartiment est $a_1(Ag^+) = 10^{-2}$. L'activité des mêmes ions dans le second compartiment est $a_2(Ag^+) = 10^{-5}$.

a) Sachant que $E^0(Ag^+/Ag) = 0.80$ V, déterminer la polarité (anode, cathode) des électrodes et calculer la force électromotrice de la pile à $25^\circ C$.

- b) On ajoute dans le second compartiment du chlorure de sodium NaCl (sel très soluble dans l'eau), de sorte que sa concentration soit égale à 10^{-2} M. Les ions Cl^- en présence des ions Ag^+ vont induire la précipitation de chlorure d'argent AgCl peu soluble. On mesure alors une force électromotrice de la pile de 0,32 V. Calculer le produit de solubilité K_s de AgCl à 25°C.

Fin de l'épreuve