

TEST FACULTATIF AA

5 DECEMBRE 2017

CORRIGÉ**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **1h 30 min**.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (non-programmable, sans aucun fichier alphanumérique stocké, ni possibilité de communication) est autorisé. Un tableau périodique est fourni à la fin de la donnée de l'épreuve. Il peut être détaché pour faciliter sa consultation.
- Les étudiants non-francophones peuvent disposer d'un dictionnaire de langue ou d'un traducteur électronique dédié.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** prévus à cet effet. Au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant.
- Les réponses devront donner suffisamment d'indications pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les feuilles de **brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- Les **résultats numériques** devront être livrés avec leurs **unités**.
- **Les surveillants ne répondront à aucune question relative à la donnée.**
- Si au cours de l'épreuve, une erreur apparente d'énoncé ou une omission devait être repérée, on la signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.

Problème 1 [8/ 60 points]

Un échantillon de masse $m = 51,6$ mg d'un composé biochimique neutre (non-électrolyte) et de formule brute $C_3H_7NO_3$ est dissout dans un litre d'eau pure. La pression osmotique de la solution diluée à une température $T = 20,0^\circ\text{C}$ correspond à une colonne de $40,8$ mm d'eau. Déterminer la formule moléculaire du composé et sa masse molaire.

Donnée : Masse volumique de l'eau à $T = 20^\circ\text{C}$: $\rho = 9,982 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3}$

Loi de van't Hoff pour l'osmose: $\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$n = m / M \Rightarrow M = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V}$$

$$\Pi = \rho \cdot g \cdot h = 9,9825 \times 10^2 \cdot 9,81 \cdot 40,8 \times 10^{-3} = 399,5 \text{ Pa}$$

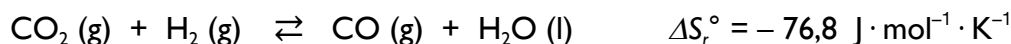
$$\Rightarrow M = \frac{51,6 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 0,0821 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (273,15 + 20,0) \text{ K}}{\frac{399,5 \text{ Pa}}{1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa atm}^{-1}} \cdot 1 \text{ L}} = \underline{\underline{315,0 \text{ g mol}^{-1}}}$$

La masse molaire correspondant à la formule brute $C_3H_7NO_3$ est $M_{\text{brute}} = 105,1 \text{ g mol}^{-1}$

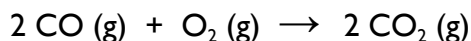
On calcule un rapport $M / M_{\text{brute}} = 315,0 / 105,1 = 3,0$. On en déduit donc que la formule moléculaire du composé contient 3 formules brutes : $C_9H_{21}N_3O_9$.

Problème 2 [14/ 60 points]

Le gaz carbonique CO₂ peut être réduit par le dihydrogène gazeux H₂ selon la réaction :



La combustion du CO en présence d'oxygène pur à pression constante P⁰ = 1 bar

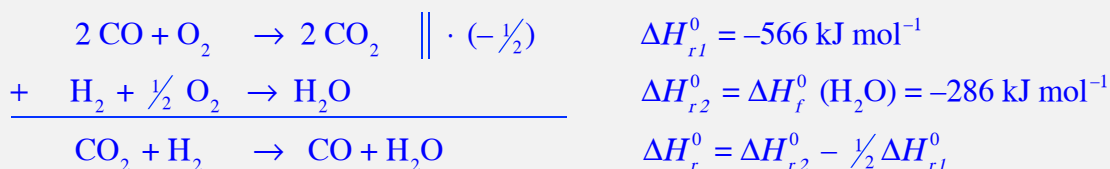


dégage une quantité de chaleur équivalente à 566 kJ par mole de O₂ consommée.

- a) Calculer l'enthalpie standard de la réaction de réduction du CO₂ par le dihydrogène à T = 25 °C. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ?

Donnée : H₂O (l) ΔH_f⁰ = -286 kJ · mol⁻¹.

Combinaison linéaire de deux réactions:



$$\Delta H_r^0 = \Delta H_{r2}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{r1}^0 = -286 - \left(\frac{-566}{2} \right) = -286 + 283 = \underline{\underline{-3 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

ΔH_r⁰ < 0 ⇒ La réaction est exothermique.

- b) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de réduction du CO₂ par H₂ à 25°C. La réaction est-elle spontanée à cette température ?

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0$$

$$\Delta G_r^0 = -3 \times 10^3 - 298,15 \cdot (-76,8) = +19898 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{+19,90 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

ΔG_r⁰ > 0 ⇒ La réaction dans le sens de la formation de CO n'est pas spontanée.

c) Déterminez la constante d'équilibre de la réaction réversible à $T = 25^\circ\text{C}$.

$$\Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \Rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T} = \frac{-19898}{8,31 \cdot 298,15} = -8,03$$

$$K = \exp(-8,03) = \underline{\underline{3,25 \times 10^{-4}}}$$

d) En admettant que l'enthalpie de la réaction ne varie pas avec la température, à quelle température la constante d'équilibre K sera égale à 1 ?

$$K = \frac{P(\text{CO}) \cdot P^0}{P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{H}_2)} = 1$$

$$\Rightarrow \Delta G_r^0 = -R \cdot T \cdot \ln K = -R \cdot T \cdot \ln 1 = 0$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \cdot \Delta S_r^0 = 0 \Rightarrow \Delta H_r^0 = T \cdot \Delta S_r^0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H_r^0}{\Delta S_r^0}$$

$$T = \frac{-3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{-76,8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = \underline{\underline{39 \text{ K}}} (= -234^\circ\text{C})$$

Problème 3 [15/ 60 points]

On agite simultanément un grand excès de PbSO_4 (s) et Ag_2SO_4 (s) dans de l'eau pure jusqu'à obtention d'une solution saturée des deux sels. Les valeurs des produits de solubilité de PbSO_4 et Ag_2SO_4 sont respectivement de $1,6 \cdot 10^{-8}$ et $1,5 \cdot 10^{-5}$. On admettra que la solution est idéale (coefficients d'activité des ions en solution = ~ 1).

a) Quelles seront les concentrations des ions Pb^{2+} et Ag^+ en solution ?

Indication : Le problème peut être simplifié si on utilise le fait que le sulfate de plomb est beaucoup moins soluble que le sulfate d'argent.

3 espèces chimiques coexistent en solution dans l'eau: Pb^{2+} , Ag^+ et SO_4^{2-} .

Le problème comporte donc 3 inconnues: $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{SO}_4^{2-}]$ et se réduit à la résolution d'un système de 3 équations:

(1) Produit de solubilité 1 : $[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] / (c^0)^2 = 1,6 \times 10^{-8}$

(2) Produit de solubilité 2 : $[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] / (c^0)^3 = 1,5 \times 10^{-5}$

(3) Bilan de charges : $2 \cdot [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Ag}^+] = 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$

Le système de 3 équations à 3 inconnues aboutit ici à une équation du 3e degré difficile à résoudre.

Approximation: Si Ag_2SO_4 est beaucoup plus soluble que PbSO_4 , on pourra négliger dans le bilan de charges la concentration $[\text{Pb}^{2+}]$ vis à vis de $[\text{Ag}^+]$.

(3) devient alors: $[\text{Ag}^+] \approx 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$.

Par substitution dans (2), il vient: $(2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}])^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,5 \times 10^{-5} \cdot (c^0)^3$

$$4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 = 1,5 \times 10^{-5} \cdot (c^0)^3 \Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{1,5 \times 10^{-5} \cdot (c^0)^3}{4}} = \underline{\underline{1,55 \times 10^{-2} \text{ M}}}$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] \approx 2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \underline{\underline{3,10 \times 10^{-2} \text{ M}}}$$

$$(1) \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{(c^0)^2 \cdot K_{s1}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,6 \times 10^{-8}}{1,55 \times 10^{-2}} = \underline{\underline{1,03 \times 10^{-6} \text{ M}}}$$

La concentration $[\text{Pb}^{2+}]$ est 2400 fois plus petite que $[\text{Ag}^+]$. On vérifie donc qu'elle est bien négligeable dans l'expression du bilan de charges.

- b) A la solution saturée préparée précédemment, on ajoute de l'acide sulfurique H_2SO_4 à raison d'une concentration $c_a = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que deviennent les valeurs des concentrations $[\text{Ag}^+]$ et $[\text{Pb}^{2+}]$? Par simplification, on considérera H_2SO_4 comme un acide fort pour ses deux dissociations et on admettra que la solution est idéale.

H_2SO_4 acide diprotique fort $\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ajoutée}} = c_a = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Cette dernière concentration est grande en regard de l'apport en SO_4^{2-} provenant de la dissolution des sels Ag_2SO_4 et PbSO_4 .

$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] \approx [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{ajoutée}} = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$

$$(2) \Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = \frac{(c^0)^3 \cdot K_{s2}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{(c^0)^3 \cdot 1,5 \times 10^{-5}}{1,0}} = \underline{\underline{3,9 \times 10^{-3} \text{ M}}}$$

$$(1) \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{(c^0)^2 \cdot K_{s1}}{[\text{SO}_4^{2-}]} \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{1,6 \times 10^{-8}}{1,0} = \underline{\underline{1,6 \times 10^{-8} \text{ M}}}$$

On vérifie que l'on a bien: $[\text{Pb}^{2+}] \ll [\text{Ag}^+] \ll c_a$.

Problème 4 [23/ 60 points]

- a) Quel volume de gaz ammoniac NH_3 (pris à $T = 25^\circ\text{C}$ et sous une pression $P = 1 \text{ atm}$) faut-il dissoudre dans 300 cm^3 d'eau pour que le pH de la solution aqueuse obtenue soit égal à 10,9 ? Exprimer clairement les approximations éventuellement appliquées.

Donnée: $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$.

L'ammoniac en solution aqueuse est une base faible.



On a 4 espèces en solution NH_3 , NH_4^+ , OH^- et H^+ . Le système de 4 équations à 4 inconnues s'écrit:

$$(1) K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3] \cdot c^0} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{p}K_a}} = 10^{-4,75} = 1,78 \times 10^{-5}$$

$$(2) [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}^+]$$

$$(3) c_a = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

$$(4) \text{pH} = 10,9$$

$$(4) \Rightarrow \text{pOH} = \text{p}K_e - \text{pH} = 14 - 10,9 = 3,1 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3,1} \cdot c^0 = 7,94 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Si on néglige l'autoprotolyse de l'eau, (2) devient: $[\text{OH}^-] \approx [\text{NH}_4^+]$

$$\text{Par substitution dans (1): } K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3] \cdot c^0} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b \cdot c^0}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{(7,94 \times 10^{-4})^2}{1,78 \times 10^{-5} \cdot c^0} = 3,54 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$(3) \Rightarrow c_a = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] = 3,54 \times 10^{-2} + 7,94 \times 10^{-4} = 3,62 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$n_a(\text{NH}_3) = c_a \cdot V_0 = 3,62 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,300 \text{ L} = 1,09 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{NH}_3 \text{ considéré comme un gaz parfait: } V(\text{NH}_3) = \frac{n_a \cdot R \cdot T}{P}$$

$$V(\text{NH}_3) = \frac{n_a \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,09 \times 10^{-2} \cdot 0,0821 \cdot 298,15}{1} = 2,66 \times 10^{-1} \text{ L} = \underline{\underline{266 \text{ mL}}} .$$

Autre méthode (plus rapide)

NH_3 base faible \Rightarrow formule approchée du pH d'une base faiblement protonée:

$$pH = 10,9 \approx \frac{1}{2} (14 + pK_a - pc)$$

$$\Rightarrow pc = 14 + pK_a - 2 \cdot 10,9 = 14 + 9,25 - 2 \cdot 10,9 = 1,45$$

$$pc = -\log(c_a / c^0) \Rightarrow c_a / c^0 = 10^{-pc} \Rightarrow c_a = 10^{-1,45} \cdot c^0 = 3,55 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$n_a(\text{NH}_3) = c_a \cdot V_0 = 3,55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,300 \text{ L} = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Loi des gaz parfaits: } V(\text{NH}_3) = \frac{n_a \cdot R \cdot T}{P} = \frac{1,06 \times 10^{-2} \cdot 0,0821 \cdot 298,15}{1} = 2,61 \times 10^{-1} \text{ L}$$

$$V(\text{NH}_3) = \underline{261 \text{ mL}}.$$

On vérifie *a posteriori* que le critère d'utilisation de l'approximation de la base faiblement protonée $pc < pK_b - 1$ est bien rempli :

$$pc = 1,45, pK_b - 1 = 4,75 - 1 = 3,75 \Rightarrow 1,45 < 3,75 \text{ OK.}$$

Le résultat diffère ici d'environ 2 % avec celui obtenu par la méthode précédente.

Cette différence n'est guère significative, car elle dépend fortement des arrondis utilisés dans les calculs intermédiaires.

- b) On titre la solution obtenue en y ajoutant progressivement de petites quantités d'une solution aqueuse de concentration $c_{\text{titr}} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique HNO_3 (acide fort). Quel volume de la solution d'acide nitrique correspond au point d'équivalence ?

Au point d'équivalence, on a $n_a(\text{HNO}_3) = n_a(\text{NH}_3) = c_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}} = c_a(\text{NH}_3) \cdot V_0$

$$\Rightarrow V_{\text{titr}} = \frac{c_a(\text{NH}_3) \cdot V_0}{c_{\text{titr}}} = \frac{3,62 \cdot 10^{-2} \cdot 0,300}{0,15} = 0,072 \text{ L} = \underline{72 \text{ mL}}$$

Dans le cas où on aurait utilisé l'approximation de la base faible, on aurait:

$$\Rightarrow V_{\text{titr}} = \frac{c_a(\text{NH}_3) \cdot V_0}{c_{\text{titr}}} = \frac{3,55 \cdot 10^{-2} \cdot 0,300}{0,15} = 0,071 \text{ L} = \underline{71 \text{ mL}}$$

- c) Quel est le pH de la solution au point d'équivalence ? Justifier les approximations éventuellement utilisées.

Au point d'équivalence, la solution ne contient plus que l'acide conjugué de NH_3 , soit NH_4^+ , un acide faible de concentration analytique:

$$c_a(NH_4^+) = n_a(NH_3) / (V_0 + V_{\text{titr}}) = 1,09 \times 10^{-2} / (0,300 + 0,072) = 2,93 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

Le critère *a priori* $pc < pK_a - 1$ est rempli. On a en effet:

$$pc = -\log \{ c_a(NH_4^+) / c^0 \} = -\log (2,93 \times 10^{-2}) = 1,53 \text{ et } 1,53 < 9,25 - 1.$$

On peut donc appliquer avec confiance la formule approchée du pH d'un acide faible:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pc) = \frac{1}{2} (9,25 + 1,53) = \underline{\underline{5,39}} .$$

Si on avait utilisé l'approximation de la base faible dans la partie (a), on aurait:

$$c_a(NH_4^+) = n_a(NH_3) / (V_0 + V_{\text{titr}}) = 1,06 \times 10^{-2} / (0,300 + 0,071) = 2,86 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pc = -\log \{ c_a(NH_4^+) / c^0 \} = 1,54$$

$$\Rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_a + pc) = \frac{1}{2} (9,25 + 1,54) = \underline{\underline{5,40}} .$$

- d) Calculer le pH au point de demi-neutralisation (PDN) et le pH asymptotique correspondant à $V_{\text{titr}} \rightarrow \infty$.

On connaît les points de la courbe de titrage suivant:

$$V_{\text{titr}} = 0 \Rightarrow pH \text{ initial} = 10,9$$

$$V_{\text{titr}} = \frac{1}{2} 72 \text{ mL} = 36 \text{ mL} \Rightarrow \text{point de demi neutralisation} \Rightarrow pH = pK_a = \underline{\underline{9,25}}$$

$$V_{\text{titr}} = 72 \text{ mL} \Rightarrow \text{point d'équivalence} \Rightarrow pH = 5,39$$

$$V_{\text{titr}} \rightarrow \infty \Rightarrow pH = pc(HNO_3) = -\log (0,15 / c^0) = \underline{\underline{0,82}}$$

- e) Tracer sur le graphique ci-dessous la courbe de titrage aussi précisément que possible. Indiquer clairement le point de départ, le point d'équivalence (PE), le point de demi-neutralisation (PDN) et le pH asymptotique correspondant à $V_{\text{titr}} \rightarrow \infty$ (P_{∞}). Encerclez la zone où un effet tampon est attendu.

