

TEST FACULTATIF AC

4 DECEMBRE 2018

CORRIGÉ**Consignes importantes**

- La durée globale de l'épreuve est de **90 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 [16 points]

- a) La combustion complète en présence du dioxygène de l'air d'un échantillon de 1,632 g d'un polymère organique ne contenant que les éléments C, H et O donne pour seuls produits 3,168 g de CO₂ et 1,152 g de H₂O. Quelle est la formule brute du polymère ?

Détermination du contenu en C :

$$M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g mol}^{-1} ; m(\text{CO}_2) = 3,168 \text{ g}$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = m(\text{CO}_2) / M(\text{CO}_2) = 3,168 / 44,01 = 0,072 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}) = 0,072 \text{ mol} \cdot 12,01 \text{ g mol}^{-1} = 0,865 \text{ g}$$

Détermination du contenu en H :

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; m(\text{H}_2\text{O}) = 1,152 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 1,152 / 18,02 = 0,064 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,064 = 0,128 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}) = 0,128 \text{ mol} \cdot 1,01 \text{ g mol}^{-1} = 0,129 \text{ g}$$

Détermination du contenu en O :

$$m(\text{O}) = m(\text{total}) - m(\text{C}) - m(\text{H}) = 1,632 - 0,865 - 0,129 = 0,638 \text{ g}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O}) / M(\text{O}) = 0,638 / 16,00 = 0,040 \text{ mol}$$

Tableau:

E	n [mol]	$n(\text{E}) / n(\text{O})$	$5 \times n(\text{E}) / n(\text{O})$
C	0.072	1.80	9
H	0.128	3.20	16
O	0.040	1.00	5

$$\Rightarrow \text{formule brute : } \underline{\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5} \quad M(\text{brut}) = 204,25 \text{ g mol}^{-1}$$

- b) On mesure pour une solution à 10 % en masse du même polymère dans le cyclohexane une température de congélation $T_{\text{fus}}(\text{sol}) = + 6,39 \text{ }^\circ\text{C}$. Déterminer la masse molaire M du polymère et le nombre moyen $\langle n \rangle$ d'unités de formule brute par molécule.

Données : Point de fusion du cyclohexane pur : $T_{\text{fus}}(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 279,65 \text{ K}$.
 Constante cryoscopique du cyclohexane : $\kappa_{\text{fus}} = 20,1 \text{ K kg mol}^{-1}$.

$$\Delta T_{\text{fus}} = \kappa_{\text{fus}} \cdot c_m \quad (\text{où } c_m \text{ est la molalité du composé [mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ de solvant])}$$

$$\Delta T_{\text{fus}} = 273,15 + 6,39 - 279,65 = - 0,11 \text{ K}$$

$$c_m = - \Delta T_{\text{fus}} / \kappa_{\text{fus}} = 0,11 / 20,1 = 5,47 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$c_m = n(\text{polymère}) / m(\text{solvant}) \Rightarrow M(\text{polymère}) = \frac{m(\text{polymère})}{c_m \cdot m(\text{C}_6\text{H}_{12})}$$

$$\text{Pour 1 kg de solution: } M = \frac{0,1 \text{ kg}}{5,47 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1} \cdot 0,9 \text{ kg}} = 20,313 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

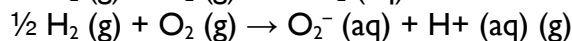
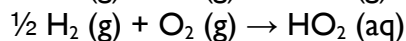
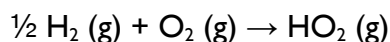
$$\underline{M = 20'313 \text{ g mol}^{-1}} \Rightarrow \langle n \rangle = M / M(\text{brute}) = 20'313 / 204,25 \approx \underline{99,5}$$

Problème 2 [23 points]

L'ion superoxyde O_2^- et sa forme protonée HO_2 sont des intermédiaires réactionnels pouvant être formés par réduction du dioxygène atmosphérique O_2 dans les cellules vivantes. Les données thermodynamiques concernant la formation, à $T = 298 \text{ K}$, des espèces chimiques HO_2 et O_2^- , dans leurs états gazeux (g) ou aqueux (aq), sont reportées ci-dessous.

<u>Données</u> : $T = 298 \text{ K}$	Espèces	ΔG_f^0 [kJ mol ⁻¹]	ΔS_f^0 [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
	HO_2 (g)	26,75	- 42
	HO_2 (aq)	5,02	- 134
	O_2^- (aq)	31,77	- 209

Par définition, les réactions de formation de chacune des espèces HO_2 (g) et HO_2 (aq), ainsi que de l'ensemble $\{ \text{O}_2^- \text{ (aq)} + \text{H}^+ \text{ (aq)} \}$ s'écrivent :



- a) Calculer les enthalpies standard de formation respectives des trois espèces $\text{HO}_2(\text{g})$, $\text{HO}_2(\text{aq})$ et $\text{O}_2^-(\text{aq})$ à $T = 298 \text{ K}$.

Par définition de l'enthalpie libre : $\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S_f^0$

$$\Rightarrow \Delta H_f^0 = \Delta G_f^0 + T \cdot \Delta S_f^0$$

$$\text{HO}_2(\text{g}) : \Delta H_f^0 = 26,75 + 298 \cdot (-42 \cdot 10^{-3}) = \underline{14,23 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\text{HO}_2(\text{aq}) : \Delta H_f^0 = 5,02 + 298 \cdot (-134 \cdot 10^{-3}) = \underline{-34,91 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\text{O}_2^-(\text{aq}) : \Delta H_f^0 = 31,77 + 298 \cdot (-209 \cdot 10^{-3}) = \underline{-30,51 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

- b) Parmi les deux espèces $\text{HO}_2(\text{g})$ et $\text{HO}_2(\text{aq})$, quelle est la plus stable à température ambiante ? Justifier la réponse.

L'espèce $\text{HO}_2(\text{aq})$ solvatée est plus stable que $\text{HO}_2(\text{g})$

On observe en effet que $\Delta G_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{aq}) \} < \Delta G_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{g}) \}$.

- c) Considérons la réaction de solvatation de $\text{HO}_2(\text{g})$: $\text{HO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HO}_2(\text{aq})$.

Calculer l'enthalpie libre standard ΔG_{solv}^0 et l'enthalpie standard ΔH_{solv}^0 associées à cette réaction.

$$\Delta H_{\text{solv}}^0 = \Delta H_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{aq}) \} - \Delta H_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{g}) \}$$

$$\Delta H_{\text{solv}}^0 = -34,91 - 14,23 = \underline{-49,15 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\Delta G_{\text{solv}}^0 = \Delta G_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{aq}) \} - \Delta G_f^0 \{ \text{HO}_2(\text{g}) \}$$

$$\Delta G_{\text{solv}}^0 = 5,02 - 26,75 = \underline{-21,73 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

- d) Quelle est la valeur de l'entropie standard de solvatation de HO_2 (g) ? Quel sens physique donner au signe de ΔS_{solv}^0 ?

$$\Delta S_{\text{solv}}^0 = \Delta S_{\text{f}}^0 \{ \text{HO}_2(\text{aq}) \} - \Delta S_{\text{f}}^0 \{ \text{HO}_2(\text{g}) \}$$

$$\Delta S_{\text{solv}}^0 = -134 - (-42) = \underline{-92 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$\Delta S_{\text{solv}}^0 < 0$: L'entropie décroît. L'ordre augmente logiquement lors du passage de la phase gazeuse à la phase aqueuse dans laquelle l'espèce HO_2 est solvatée.

- e) Considérons maintenant l'équilibre acide-base en solution aqueuse :
 $\text{HO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dissociation de l'espèce acide $\text{HO}_2(\text{aq})$, sachant que l'enthalpie libre standard de formation de l'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ est nulle.

Loi de Hess:

$$\Delta G_{\text{diss}}^0 = \Delta G_{\text{f}}^0 \{ \text{O}_2^-(\text{aq}) \} + \Delta G_{\text{f}}^0 \{ \text{H}^+(\text{aq}) \} - \Delta G_{\text{f}}^0 \{ \text{HO}_2(\text{aq}) \}$$

$$\Delta G_{\text{f}}^0 \{ \text{H}^+(\text{aq}) \} = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{diss}}^0 = 31,77 - 5,02 = \underline{+ 26,75 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

- f) Calculer la valeur du pK_a du couple acide-base $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$ en solution aqueuse.

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{diss}}^0 = -RT \cdot \ln K_a \Rightarrow \log K_a = - \frac{\Delta G_{\text{diss}}^0}{\ln 10 \cdot RT}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a = \frac{\Delta G_{\text{diss}}^0}{\ln 10 \cdot RT} = \frac{2,675 \times 10^4}{2,303 \cdot 8,31 \cdot 298} = \underline{4,69}$$

- g) Calculer l'enthalpie libre ΔG_{diss} de la réaction de dissociation de l'espèce protonée HO_2 en solution aqueuse à $\text{pH} = 7,00$ (conditions non-standard !) pour des activités $a(\text{O}_2^-) = a(\text{HO}_2) = 1$. Comparer la spontanéité thermodynamique de la réaction à $\text{pH} = 7,00$ et à $\text{pH} = 0,00$.



Les conditions standard imposent une activité 1 pour toutes les espèces.

A $\text{pH} = 7$, l'activité des ions H^+ est de $10^{-7} \neq 1$.

Dans ces conditions non-standard:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad (Q \equiv \text{quotient réactionnel})$$

$$Q = \frac{a(\text{O}_2^-) \cdot a(\text{H}^+)}{a(\text{HO}_2)}$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{diss}} = \Delta G_{\text{diss}}^0 + RT \cdot \ln a(\text{H}^+) + RT \cdot \ln \frac{a(\text{O}_2^-)}{a(\text{HO}_2)}$$

$$a(\text{H}^+) = 10^{-7}, a(\text{O}_2^-) = a(\text{HO}_2) = 1 \Rightarrow \ln \frac{a(\text{O}_2^-)}{a(\text{HO}_2)} = \ln 1 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta G_{\text{diss}} = \Delta G_{\text{diss}}^0 + RT \cdot \ln a(\text{H}^+) + 0 = \Delta G_{\text{diss}}^0 - RT \cdot \ln 10 \cdot \text{pH}$$

$$\Delta G_{\text{diss}} = 2,675 \times 10^4 - 2,303 \cdot 8,31 \cdot 298 \cdot 7,0 = -3,725 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

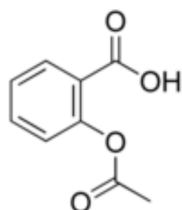
$$\Delta G_{\text{diss}} = -1,317 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{-13,17 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

A $\text{pH} = 7,00$: $\Delta G_{\text{diss}} = -13,17 \text{ kJ mol}^{-1} < 0 \Rightarrow$ la réaction de dissociation est spontanée

A $\text{pH} = 0,00$: $\Delta G_{\text{diss}}^0 = +26,75 \text{ kJ mol}^{-1} > 0 \Rightarrow$ la dissociation n'est pas spontanée.

Problème 3 [25 points]

L'acide orthoacétylsalicylique $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ est le principe actif de l'aspirine.



Une solution initiale de l'acide est préparée en dissolvant entièrement un comprimé d'aspirine contenant 200 mg d'acide acétylsalicylique dans 80 mL d'eau pure à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- a) La constante d'ionisation de l'acide acétylsalicylique est $K_a = 3,3 \times 10^{-4}$. Calculer la valeur du pH de la solution initiale. Justifier les éventuelles approximations effectuées.

$$M(C_9H_8O_4) = 180,0 \text{ g mol}^{-1} \Rightarrow c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

Si on admet que le volume de la solution \approx le volume d'eau:

$$c_a = \frac{0,200 \text{ g}}{180,0 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,080 \text{ L}} = \underline{1,39 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}$$

On teste le critère a priori de l'approximation des acides faiblement dissociés:

$$pc = -\log(c_a / c^0) = -\log(1,39 \times 10^{-2}) = 1,86$$

$$pK_a - 1 = -\log(3,3 \times 10^{-4}) - 1 = 3,48 - 1 = 2,48 \Rightarrow \text{on vérifie bien que } pc < pK_a - 1.$$

Formule approchée du pH d'un acide faiblement dissocié:

$$pH \approx 1/2 \cdot (pK_a + pc) = 0,5 \cdot (3,48 + 1,86) = \underline{2,67}.$$

- c) On titre la solution initiale par une solution aqueuse de NaOH 1,00 M. Calculer le volume V_ξ de solution titrante nécessaire à la neutralisation complète de l'acide.

$$\text{La solution contient: } n(\text{acide}) = c_a \cdot V_0 = 1,39 \times 10^{-2} \cdot 80 \times 10^{-3} = 1,11 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La neutralisation complète aura lieu lorsque $n(\text{NaOH}) = n(\text{acide})$:

$$V_\xi = \frac{n(\text{NaOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{n(\text{acide})}{c(\text{NaOH})} = \frac{1,11 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ L} = \underline{1,11 \text{ mL}}$$

- d) Calculer le pH aux points remarquables du titrage $V = 0$, $V = V_{\xi} / 2$, $V = V_{\xi}$ et $V = 2 V_{\xi}$. On négligera par simplification les variations de volume dues à l'addition de la solution titrante.

1) $V = 0$ (voir question a) : $pH = 2.67$

2) $V = V_{\xi} / 2$ point de demi-neutralisation

Approximation d'un acide faiblement dissocié: $pH = pK_a = 3.48$

3) $V = V_{\xi}$ point d'équivalence (neutralisation totale)

La solution contient une concentration $c = c_a = 1,39 \times 10^{-2}$ M de la base conjuguée A^- de l'acide acétylsalicylique.

La base conjuguée d'un acide faible est une base faible

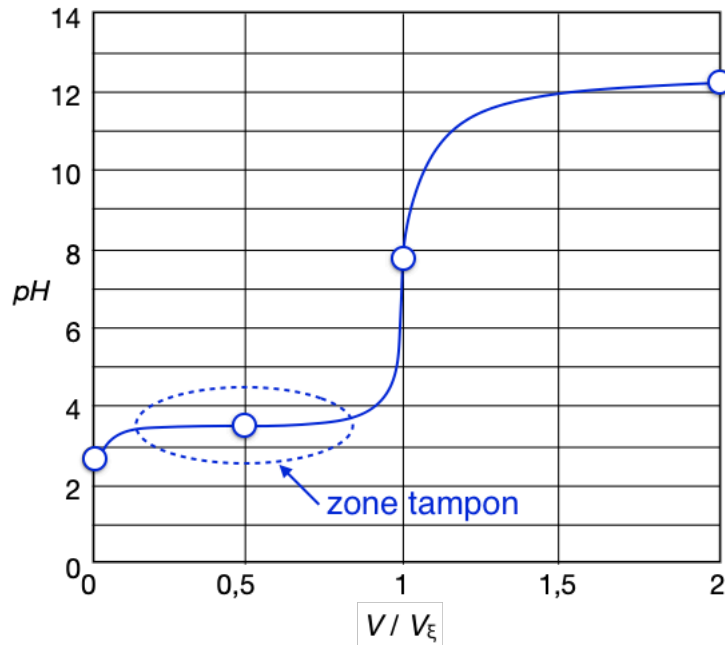
\Rightarrow formule approchée: $pH \approx 7 + 1/2 (pK_a - pc)$

$pH \approx 7 + 0.5 \cdot (3.48 - 1.86) = 7.81$

- 4) $V = 2 V_{\xi}$ La solution contient $c = c_a = 1,39 \times 10^{-2}$ M de A^- et la même concentration de NaOH en excès. Le pH est imposé par la base forte (contribution négligeable de A^-).

$c_b = c_a = 1,39 \times 10^{-2}$ M $\Rightarrow pH = 14 - pc = 14 - 1.86 = 12.14$

- e) Tracer sur le graphique ci-dessous la courbe représentant le pH de la solution en fonction du volume V de solution titrante ajouté. Mettre en évidence les points remarquables calculés au point (d) ci-dessus. Entourer la (ou les) zone(s) de la courbe où un effet tampon est attendu.



- f) De nombreuses préparations pharmaceutiques proposent des comprimés qui en plus de l'acide acétylsalicylique contiennent de l'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 sous forme solide. L'acide carbonique H_2CO_3 est caractérisé par les constantes de dissociation: $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$. Quelle réaction a lieu lorsque l'on dissout dans l'eau un tel comprimé d'aspirine tamponnée ? Justifier la réponse.

La mise en solution de l'hydrogénocarbonate HCO_3^- solide en même temps que l'acide acétylsalicylique AH aboutira à la neutralisation partielle de ce dernier selon la réaction:



H_2CO_3 est un acide plus faible ($pK_{a1} = 6,4$) que AH ($pK_a = 3,48$), l'équilibre sera donc déplacé vers la droite.

Le dégagement de CO_2 provoquera l'effervescence du comprimé dans l'eau.