

TEST FACULTATIF Y

5 DECEMBRE 2016

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 / 46 points]

6,00 g d'un composé de formule brute C_2H_4O sont dissous dans 100 mL d'eau pure. On mesure alors une température de congélation de la solution $T_f = 272,31$ K. Sachant que le composé en solution aqueuse est un non-électrolyte, déterminer sa masse molaire et sa formule moléculaire.

Données : Masse volumique de l'eau à $T = 0^\circ C$: $\rho = 999,79 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Constante cryoscopique de l'eau : $K_f = 1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

Loi de la cryoscopie : $\Delta T_{\text{fus}} = -\kappa_f \cdot c_m$

où c_m est la molalité colligative du soluté.

$$c_m = \frac{-\Delta T_{\text{fus}}}{\kappa_f} = \frac{-(272,31 \text{ K} - 273,15 \text{ K})}{1,86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,452 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_m = \frac{n \text{ (soluté)}}{m \text{ (solvant)}} = \frac{n}{\rho \cdot V} ; \quad n = \frac{m}{M} \Rightarrow c_m = \frac{m}{M \cdot \rho \cdot V}$$

$$\Rightarrow M = \frac{m}{c_m \cdot \rho \cdot V} = \frac{6,00 \text{ g}}{0,452 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 999,79 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 100 \times 10^{-6} \text{ m}^3}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{M = 132,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

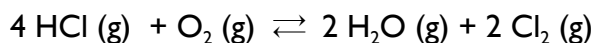
Masse molaire brute du composé C_2H_4O : $M_{\text{brute}} = 44,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{M}{M_{\text{brute}}} = \frac{132,8}{44,1} \approx 3 \Rightarrow M = 3 \times M_{\text{brute}}$$

\Rightarrow Formule moléculaire du composé : $C_6H_{12}O_3$.

Problème 2 [12 / 46 points]

Un mélange gazeux de 1,00 mol de chlorure d'hydrogène HCl et de 0,80 mol de dioxygène O₂ réagit à une température $T = 600$ K, sous une pression constante $P = 1$ bar selon la réaction d'oxydo-réduction :



A l'équilibre, la fraction molaire de dichlore produit vaut $x(\text{Cl}_2) = 0,12$. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à $T = 600$ K. Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

Soit ε le nombre de mol de O₂ consommé lors de l'avancement de la réaction jusqu'à l'équilibre. On peut établir le tableau d'avancement de la réaction suivant :

	4 HCl	O ₂	2 H ₂ O	2 Cl ₂
n_{initial}	1,00	0,80	0	0
Δn	- 4 ε	- ε	+ 2 ε	+ 2 ε
$n_{\text{éq.}}$	1,00 - 4 ε	0,80 - ε	2 ε	2 ε

A l'équilibre le nombre total de mol de gaz est:

$$n_{\text{éq.}}(\text{total}) = 1,00 - 4 \varepsilon + 0,80 - \varepsilon + 2 \varepsilon + 2 \varepsilon = (1,80 - \varepsilon) \text{ mol}$$

La fraction molaire de dichlore à l'équilibre est donnée par :

$$x(\text{Cl}_2) = \frac{n_{\text{éq.}}(\text{Cl}_2)}{n_{\text{éq.}}(\text{total})} = \frac{2 \varepsilon}{1,80 - \varepsilon} \Rightarrow 2 \varepsilon + x(\text{Cl}_2) \cdot \varepsilon = 1,80 \cdot x(\text{Cl}_2)$$

$$\Rightarrow \varepsilon = \frac{1,80 \cdot x(\text{Cl}_2)}{2 + x(\text{Cl}_2)} = \frac{1,80 \cdot 0,12}{2 + 0,12} = 0,102 \text{ mol}$$

D'où l'on tire les fractions molaires :

$$x(\text{HCl}) = \frac{n_{\text{éq.}}(\text{HCl})}{n_{\text{éq.}}(\text{total})} = \frac{1,00 - 4 \varepsilon}{1,80 - \varepsilon} = 0,35$$

$$x(\text{O}_2) = \frac{n_{\text{éq.}}(\text{O}_2)}{n_{\text{éq.}}(\text{total})} = \frac{0,80 - \varepsilon}{1,80 - \varepsilon} = 0,41$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{Cl}_2) = 0,12 \text{ (donnée)}$$

On vérifie que l'on a bien: $x(\text{HCl}) + x(\text{O}_2) + x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{Cl}_2) = 1$.

La constante d'équilibre de la réaction est finalement donnée par l'expression :

$$K = \frac{a(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot a(\text{Cl}_2)^2}{a(\text{HCl})^4 \cdot a(\text{O}_2)} = \frac{P(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot P(\text{Cl}_2)^2 \cdot P^0}{P(\text{HCl})^4 \cdot P(\text{O}_2)} = \frac{x(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot x(\text{Cl}_2)^2 \cdot P^0}{x(\text{HCl})^4 \cdot x(\text{O}_2) \cdot P}$$

$$P = P^0 = 1 \text{ bar} \Rightarrow K = \frac{x(\text{H}_2\text{O})^2 \cdot x(\text{Cl}_2)^2}{x(\text{HCl})^4 \cdot x(\text{O}_2)} = \frac{(0,12)^4}{(0,35)^4 \cdot 0,41} = \underline{\underline{3,4 \times 10^{-2}}}$$

Problème 3 [28 / 46 points]

La valeur du pH d'une solution aqueuse constituée d'un mélange d'un acide monoprotique HA_1 ($pK_{a1} = 4,5$) et d'un autre acide monoprotique HA_2 ($pK_{a2} = 3,7$) vaut 3,22. La concentration analytique totale des acides dans le mélange est de $c_{\text{tot}} = c_a(\text{HA}_1) + c_a(\text{HA}_2) = 10^{-2} \text{ M}$.

- a) Sans faire aucune approximation, énumérer toutes les espèces chimiques présentes en solution dans l'eau. Déterminer le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations à résoudre si l'on voulait calculer exactement la concentration de chacune des espèces.

Les espèces chimiques en solution sont : H^+ , OH^- , HA_1 , A_1^- , HA_2 , A_2^-

Comme le pH est donné, $[\text{H}^+]$ est connu. Il reste 5 inconnues et la résolution exacte passe par l'établissement d'un système de 5 équations linéaires.

Équilibre 1:
$$K_{a1} = \frac{[\text{A}_1^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}_1] \cdot c^0} \quad (1)$$

Équilibre 2:
$$K_{a2} = \frac{[\text{A}_2^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}_2] \cdot c^0} \quad (2)$$

Équilibre 3:
$$K_e = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / (c^0)^2 \quad (3)$$

Bilan de charges :
$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \quad (4)$$

Bilan d'espèces :
$$[\text{HA}_1] + [\text{HA}_2] + [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] = c_{\text{tot}} \quad (5)$$

- b) Déterminer les concentrations analytiques $c_a(\text{HA}_1)$ et $c_a(\text{HA}_2)$ de chacun des acides dans le mélange en s'aidant éventuellement d'une ou de plusieurs approximations. Ces dernières devront être clairement indiquées et justifiées.

De l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau (3), on tire facilement $[\text{OH}^-]$.

Il reste donc 4 inconnues. Au moins une approximation est donc nécessaire pour aboutir à une équation finale de degré ≤ 2 .

Comme le pH est acide ($pH \ll 7$), on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau et donc $[\text{OH}^-]$ dans le bilan de charges (4) :

$$[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] \quad (4')$$

De (1) et (2) on tire respectivement :

$$[\text{A}_1^-] = K_{a1} \cdot c^0 \cdot [\text{HA}_1] / [\text{H}^+] \quad \text{et} \quad [\text{A}_2^-] = K_{a2} \cdot c^0 \cdot [\text{HA}_2] / [\text{H}^+]$$

En substituant dans (4'), il vient :

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a1} \cdot c^0 \cdot [\text{HA}_1] + K_{a2} \cdot c^0 \cdot [\text{HA}_2] \quad (6)$$

Par ailleurs, en substituant (4') dans (5), on obtient :

$$\begin{aligned} [\text{HA}_1] + [\text{HA}_2] + [\text{H}^+] &= c_{\text{tot}} \\ \Rightarrow [\text{HA}_2] &= c_{\text{tot}} - [\text{HA}_1] - [\text{H}^+] \end{aligned} \quad (7)$$

Enfin, par substitution de (7) dans (6) :

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]^2 &= K_{a1} \cdot c^0 \cdot [\text{HA}_1] + K_{a2} \cdot c^0 \cdot (c_{\text{tot}} - [\text{HA}_1] - [\text{H}^+]) \\ \Rightarrow [\text{HA}_1] \cdot c^0 \cdot (K_{a1} - K_{a2}) &= [\text{H}^+]^2 - K_{a2} \cdot c^0 \cdot c_{\text{tot}} + K_{a2} \cdot c^0 \cdot [\text{H}^+] \\ \Rightarrow [\text{HA}_1] &= \frac{([\text{H}^+]^2 / c^0) - K_{a2} \cdot (c_{\text{tot}} - [\text{H}^+])}{K_{a1} - K_{a2}} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] = c^0 \cdot 10^{-pH} \Rightarrow [\text{H}^+] = c^0 \cdot 10^{-3,22} = 6,03 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_{a1} = 10^{-pK_{a1}} \Rightarrow K_{a1} = 3,16 \times 10^{-5}, \quad K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} \Rightarrow K_{a2} = 2,00 \times 10^{-4}$$

$$\Rightarrow [\text{HA}_1] = \frac{(6,03 \times 10^{-4})^2 - 2,00 \times 10^{-4} \cdot (10^{-2} - 6,03 \times 10^{-4})}{3,16 \times 10^{-5} - 2,00 \times 10^{-4}}$$

$$\Rightarrow \underline{[\text{HA}_1] = 9,00 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$(7) [\text{HA}_2] = c_{\text{tot}} - [\text{HA}_1] - [\text{H}^+] \Rightarrow [\text{HA}_2] = 10^{-2} - 9,00 \times 10^{-3} - 6,03 \times 10^{-4}$$

$$\underline{[\text{HA}_2] = 3,97 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\text{Equilibre 1 : } [A_1^-] = \frac{K_{a1} \cdot [HA_1]}{[H^+]} = \frac{3,16 \times 10^{-5} \cdot 9,00 \times 10^{-3}}{6,03 \times 10^{-4}} = \underline{4,72 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

$$\text{Equilibre 2 : } [A_2^-] = \frac{K_{a2} \cdot [HA_2]}{[H^+]} = \frac{2,00 \times 10^{-4} \cdot 3,97 \times 10^{-4}}{6,03 \times 10^{-4}} = \underline{1,32 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

$$c_{a1} = [HA_1] + [A_1^-] = 9,00 \times 10^{-3} + 4,72 \times 10^{-4} = \underline{9,47 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$c_{a2} = [HA_2] + [A_2^-] = 3,97 \times 10^{-4} + 1,3 \times 10^{-4} = \underline{5,27 \times 10^{-4} \text{ M}} .$$

On vérifie que l'on a bien:

$$c_{a1} + c_{a2} = 9,47 \times 10^{-3} + 5,27 \times 10^{-4} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M} = c_{\text{tot}} .$$

On remarque *a posteriori* en comparant $[HA_1]$ à c_{a1} et $[HA_2]$ à c_{a2} , qu'une approximation supplémentaire postulant la très faible dissociation de HA_1 et surtout de HA_2 aurait été une source importante d'erreur.

- c) A 100 mL d'une solution aqueuse $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'acide HA_1 , on ajoute 50 mL d'une solution $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ d'une base forte (KOH). Calculer le pH de la solution ainsi obtenue à une température $T = 25^\circ\text{C}$. Justifier les approximations éventuelles.

$$n(HA_1) = c_{a1} \cdot V_0 = 1,5 \times 10^{-2} \cdot 0,100 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(\text{KOH}) = c_{\text{titr}} \cdot V_{\text{titr}} = 3,0 \times 10^{-2} \cdot 0,050 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$n(\text{KOH}) = n(HA_1) \Rightarrow$ la solution finale correspond au point d'équivalence du titrage de l'acide faible. On a donc une solution de concentration c_b de A_1^- , la base conjuguée de HA_1 , avec :

$$c_b = c_{a1} \cdot \delta_a = n(HA_1) / (V_0 + V_\xi) = 1,5 \times 10^{-3} / (0,100 + 0,050) = 10^{-2} \text{ M}$$

En négligeant l'autoprotolyse de l'eau et en vérifiant *a priori* que A^- est une base suffisamment peu ionisée :

$$(pc_b = -\log 10^{-2} = 2) < (pK_b - 1 = pK_e - pK_{a1} - 1 = 14 - 4,5 - 1 = 8,5) ,$$

on applique la formule approchée $pH = 7 + 1/2 (pK_{a1} - pc_b)$

$$\Rightarrow pH = 7 + 1/2 (4,5 - 2) = \underline{8,25} .$$