

TEST FACULTATIF AC**4 DECEMBRE 2018**

Nom: _____ Prénom: _____

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 alpha-numérique 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 ?

- b) On mesure pour une solution à 10 % en masse du même polymère dans le cyclohexane une température de congélation T_{fus} (sol.) = + 6,39 °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 : $T_{\text{fus}} (\text{C}_6\text{H}_{12}) = 279,65 \text{ K}$.

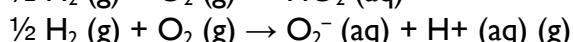
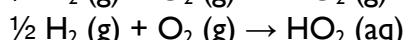
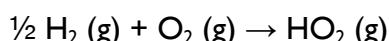
Constante cryoscopique du cyclohexane : $K_{\text{fus}} = 20,1 \text{ K kg mol}^{-1}$.

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	$\Delta G^0_f [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta S^0_f [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
	$\text{HO}_2 \text{ (g)}$	26,75	- 42
	$\text{HO}_2 \text{ (aq)}$	5,02	- 134
	$\text{O}_2^- \text{ (aq)}$	31,77	- 209

Par définition, les réactions de formation de chacune des espèces $\text{HO}_2 \text{ (g)}$ et $\text{HO}_2 \text{ (aq)}$, 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 HO_2 (g), HO_2 (aq) et O_2^- (aq) à $T = 298$ K.

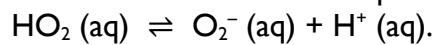
- b) Parmi les deux espèces HO_2 (g) et HO_2 (aq), quelle est la plus stable à température ambiante ? Justifier la réponse.

- c) Considérons la réaction de solvatation de HO_2 (g) : HO_2 (g) \rightarrow HO_2 (aq) .

Calculer l'enthalpie libre standard ΔG^0_{solv} et l'enthalpie standard ΔH^0_{solv} associées à cette réaction.

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

e) Considérons maintenant l'équilibre acide-base en solution aqueuse :



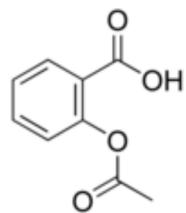
Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction de dissociation de l'espèce acide HO_2 (aq), sachant que l'enthalpie libre standard de formation de l'ion H^+ (aq) est nulle.

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

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

Problème 3 [25 points]

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



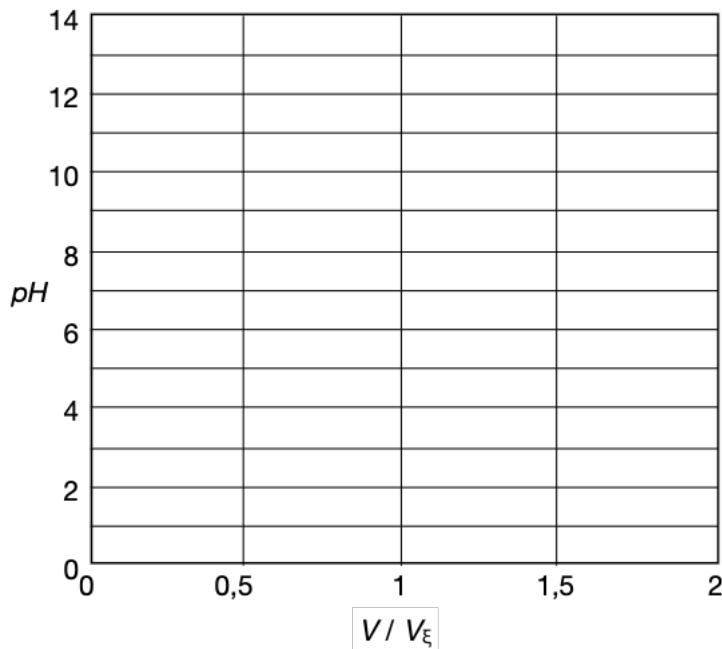
Une solution initiale de l'acide est préparée en dissolvant entièrement un comprimé d'aspirine contenant 200 mg d'acide acétylsalicylique dans 80 mL d'eau pure à $T = 25^\circ\text{C}$.

- 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.

- 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.

- 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.

- 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.

The Modern Periodic Table of the Elements

Hydrogen H 1.01 2.1	Lithium Li 6.94 1.0	Sodium Na 22.99 0.9	Potassium K 39.10 0.8	Rubidium Rb 85.47 0.8	Cesium Cs 132.91 0.7	Francium Fr (223) 0.7
Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.	All average masses are to be treated as measured quantities, and subject to significant figure rules. Do not round them further when performing calculations.					
Element name → 80 ← Atomic #	Symbol → Hg ← Avg. Mass 200.59 ← Electronegativity → 1.9					
Hydrogen H 1.01 2.1	Beryllium Be 9.01 1.5	Magnesium Mg 24.31 1.2	Calcium Ca 40.08 1.0	Strontrium Sr 87.62 1.0	Barium Ba 137.33 0.9	Radium Ra (226) 0.9
1	2	3	4	5	6	7
Scandium Sc 44.96 1.3	Titanium Ti 47.88 1.5	Vanadium V 50.94 1.6	Chromium Cr 52.00 1.6	Manganese Mn 54.94 1.5	Iron Fe 55.85 1.8	Nickel Ni 58.69 1.8
4	5	6	7	8	9	10
Yttrium Y 88.91 1.2	Zirconium Zr 91.22 1.4	Niobium Nb 92.91 1.6	Molybdenum Mo 95.94 1.8	Tantalum Ta 180.95 1.5	Tungsten W 183.84 1.7	Cobalt Co 58.93 1.8
7	8	9	10	11	12	13
18	19	20	21	22	23	24
19	20	21	22	23	24	25
20	21	22	23	24	25	26
21	22	23	24	25	26	27
22	23	24	25	26	27	28
23	24	25	26	27	28	29
24	25	26	27	28	29	30
25	26	27	28	29	30	31
26	27	28	29	30	31	32
27	28	29	30	31	32	33
28	29	30	31	32	33	34
29	30	31	32	33	34	35
30	31	32	33	34	35	36
31	32	33	34	35	36	37
32	33	34	35	36	37	38
33	34	35	36	37	38	39
34	35	36	37	38	39	40
35	36	37	38	39	40	41
36	37	38	39	40	41	42
37	38	39	40	41	42	43
38	39	40	41	42	43	44
39	40	41	42	43	44	45
40	41	42	43	44	45	46
41	42	43	44	45	46	47
42	43	44	45	46	47	48
43	44	45	46	47	48	49
44	45	46	47	48	49	50
45	46	47	48	49	50	51
46	47	48	49	50	51	52
47	48	49	50	51	52	53
48	49	50	51	52	53	54
49	50	51	52	53	54	55
50	51	52	53	54	55	56
51	52	53	54	55	56	57
52	53	54	55	56	57	58
53	54	55	56	57	58	59
54	55	56	57	58	59	60
55	56	57	58	59	60	61
56	57	58	59	60	61	62
57	58	59	60	61	62	63
58	59	60	61	62	63	64
59	60	61	62	63	64	65
60	61	62	63	64	65	66
61	62	63	64	65	66	67
62	63	64	65	66	67	68
63	64	65	66	67	68	69
64	65	66	67	68	69	70
65	66	67	68	69	70	71
66	67	68	69	70	71	72
67	68	69	70	71	72	73
68	69	70	71	72	73	74
69	70	71	72	73	74	75
70	71	72	73	74	75	76
71	72	73	74	75	76	77
72	73	74	75	76	77	78
73	74	75	76	77	78	79
74	75	76	77	78	79	80
75	76	77	78	79	80	81
76	77	78	79	80	81	82
77	78	79	80	81	82	83
78	79	80	81	82	83	84
79	80	81	82	83	84	85
80	81	82	83	84	85	86
81	82	83	84	85	86	87
82	83	84	85	86	87	88
83	84	85	86	87	88	89
84	85	86	87	88	89	90
85	86	87	88	89	90	91
86	87	88	89	90	91	92
87	88	89	90	91	92	93
88	89	90	91	92	93	94
89	90	91	92	93	94	95
90	91	92	93	94	95	96
91	92	93	94	95	96	97
92	93	94	95	96	97	98
93	94	95	96	97	98	99
94	95	96	97	98	99	100
95	96	97	98	99	100	101
96	97	98	99	100	101	102
97	98	99	100	101	102	103
98	99	100	101	102	103	104
99	100	101	102	103	104	105
100	101	102	103	104	105	106
101	102	103	104	105	106	107
102	103	104	105	106	107	108
103	104	105	106	107	108	109
104	105	106	107	108	109	110
105	106	107	108	109	110	111
106	107	108	109	110	111	112
107	108	109	110	111	112	113
108	109	110	111	112	113	114
109	110	111	112	113	114	115
110	111	112	113	114	115	116
111	112	113	114	115	116	117
112	113	114	115	116	117	118
113	114	115	116	117	118	119
114	115	116	117	118	119	120
115	116	117	118	119	120	121
116	117	118	119	120	121	122
117	118	119	120	121	122	123
118	119	120	121	122	123	124
119	120	121	122	123	124	125
120	121	122	123	124	125	126
121	122	123	124	125	126	127
122	123	124	125	126	127	128
123	124	125	126	127	128	129
124	125	126	127	128	129	130
125	126	127	128	129	130	131
126	127	128	129	130	131	132
127	128	129	130	131	132	133
128	129	130	131	132	133	134
129	130	131	132	133	134	135
130	131	132	133	134	135	136
131	132	133	134	135	136	137
132	133	134	135	136	137	138
133	134	135	136	137	138	139
134	135	136	137	138	139	140
135	136	137	138	139	140	141
136	137	138	139	140	141	142
137	138	139	140	141	142	143
138	139	140	141	142	143	144
139	140	141	142	143	144	145
140	141	142	143	144	145	146
141	142	143	144	145	146	147
142	143	144	145	146	147	148
143	144	145	146	147	148	149
144	145	146	147	148	149	150
145	146	147	148	149	150	151
146	147	148	149	150	151	152
147	148	149	150	151	152	153
148	149	150	151	152	153	154
149	150	151	152	153	154	155
150	151	152	153	154	155	156
151	152	153	154	155	156	157
152	153	154	155	156	157	158
153	154	155	156	157	158	159
154	155	156	157	158	159	160
155	156	157	158	159	160	161
156	157	158	159	160	161	162
157	158	159	160	161	162	163
158	159	160	161	162	163	164
159	160	161	162	163	164	165
160	161	162	163	164	165	166
161	162	163	164	165	166	167
162	163	164	165	166	167	168
163	164	165	166	167	168	169
164	165	166	167	168	169	170
165	166	167	168	169	170	171
166	167	168	169	170	171	172
167	168	169	170	171	172	173
168	169	170	171	172	173	174
169	170	171	172	173	174	175
170	171	172	173	174	175	176
171	172	173	174	175	176	177
172	173	174	175	176	177	178
173	174	175	176	177	178	179
174	175	176	177	178	179	180
175	176	177	178	179	180	181
176	177	178	179	180	181	182
177	178	179	180	181	182	183
178	179	180	181	182	183	184
179	180	181	182	183	184	185
180	181	182	183	184	185	186
181	182	183	184	185	186	187
182	183	184	185	186	187	188
183	184	185	186	187	188	189
184	185	186	187	188	189	190
185	186	187	188	189	190	191
186	187	188	189	190	191	192
187	188	189	190	191		