

TEST FACULTATIF AC

4 DECEMBRE 2018

Nom: _____ Prénom: _____

Consignes importantes

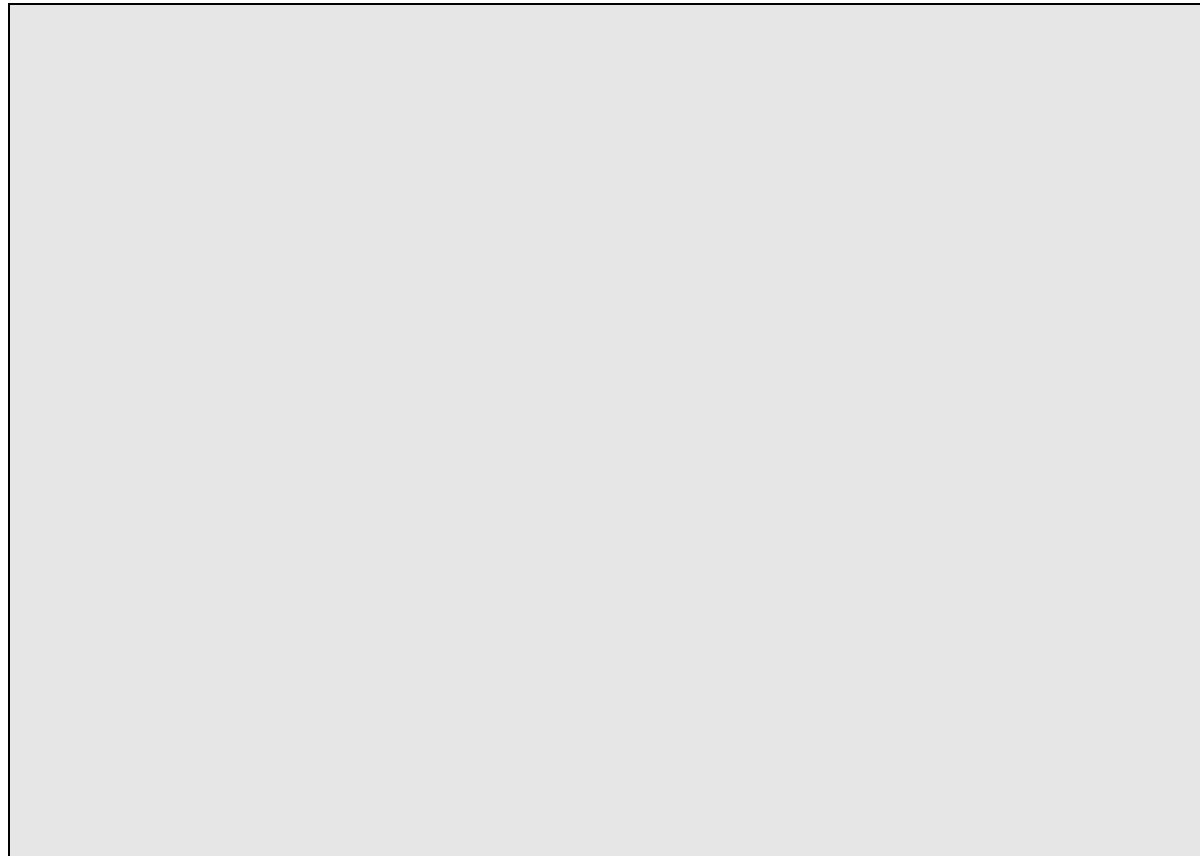
- La durée globale de l'épreuve est de **90 min**.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (non-programmable, sans aucun fichier alphanumérique stocké, ni possibilité 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 CO_2 et 1,152 g de H_2O . 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 $T_{\text{fus}}(\text{sol.}) = + 6,39\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 : $\kappa_{\text{fus}} = 20,1\text{ K kg mol}^{-1}$.

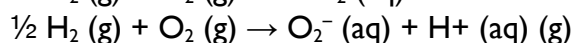
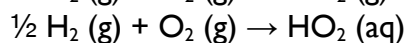
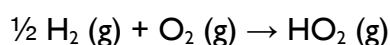


Problème 2 [23 points]

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	$\Delta G_f^0 [\text{ kJ mol}^{-1}]$	$\Delta S_f^0 [\text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
	$\text{HO}_2(\text{g})$	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.

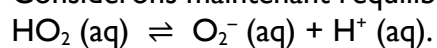
- b) Parmi les deux espèces HO_2 (g) et HO_2 (aq), quelle est la plus stable à température ambiante ? Justifier la réponse.

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

Calculer l'enthalpie libre standard ΔG_{solv}^0 et l'enthalpie standard ΔH_{solv}^0 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 ?

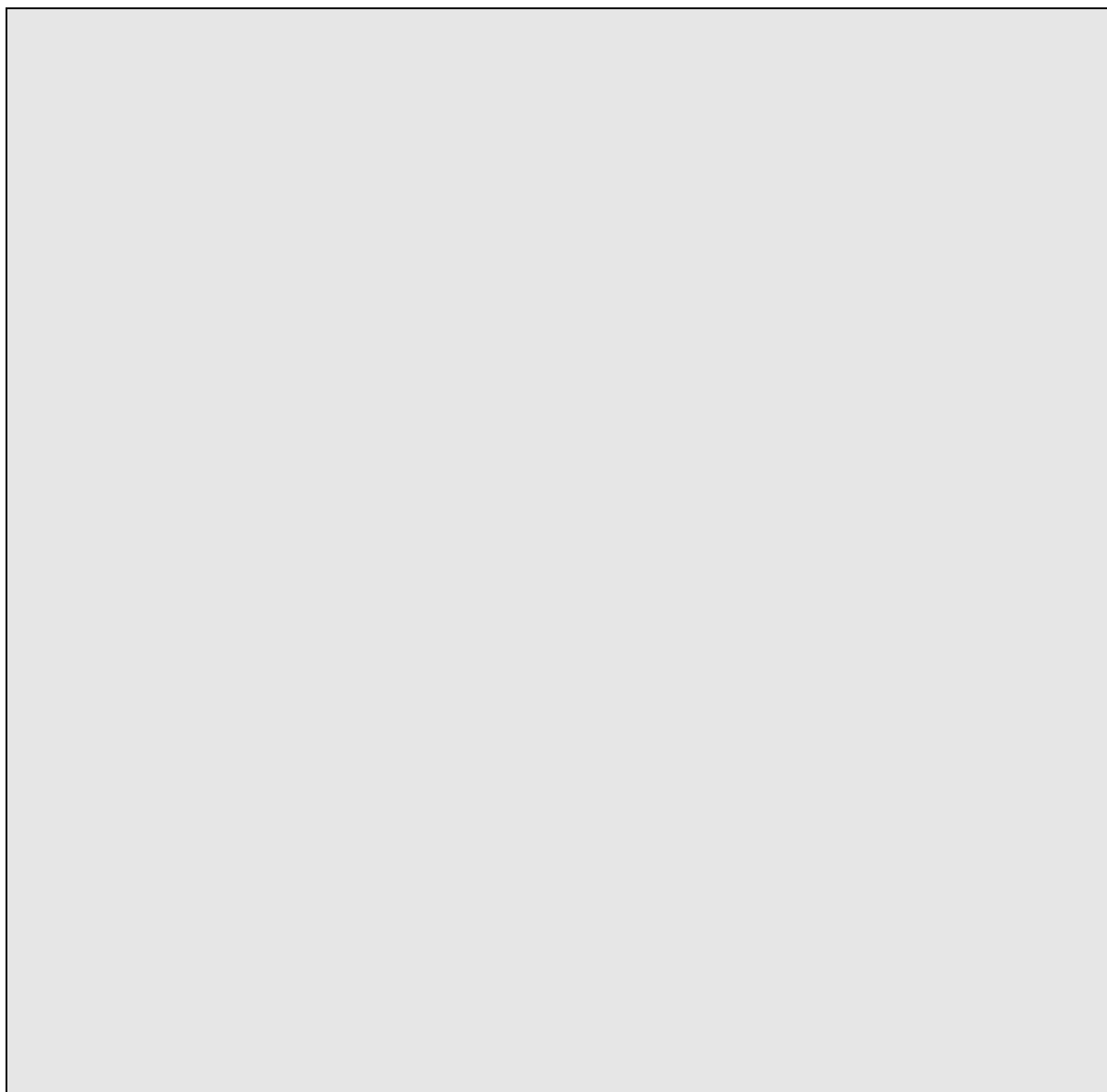
- e) Considérons maintenant l'équilibre acide-base en solution aqueuse :



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.

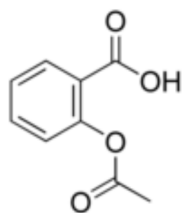
- f) Calculer la valeur du pK_a du couple acide-base $\text{HO}_2 / \text{O}_2^-$ en solution aqueuse.

- g) Calculer l'enthalpie libre ΔG_{diss} de la réaction de dissociation de l'espèce protonée HO_2 en solution aqueuse à $\text{pH} = 7,00$ (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 $\text{pH} = 0,00$.



Problème 3 [25 points]

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



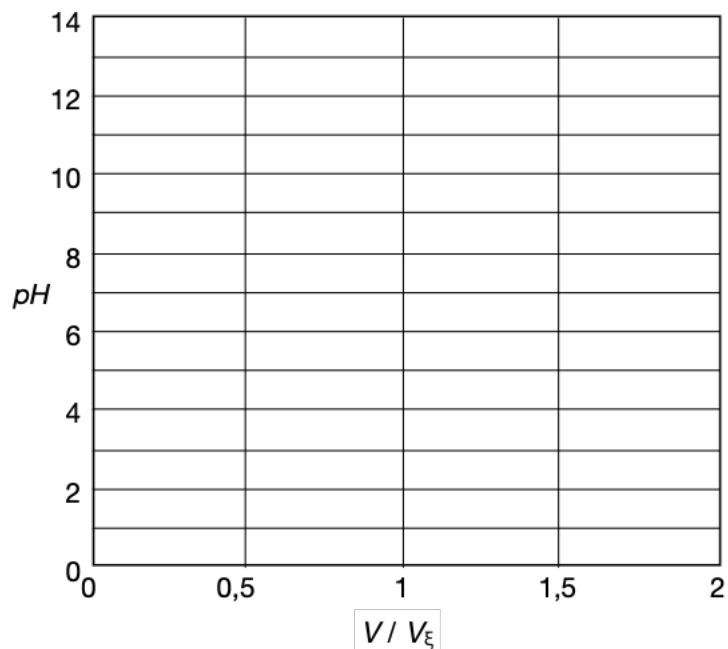
Une solution initiale de l'acide est préparée en dissolvant entièrement un comprimé d'aspirine contenant 200 mg d'acide acétylsalicylique dans 80 mL d'eau pure à $T = 25^\circ\text{C}$.

- 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

1

Hydrogen

1

H

1.01

2.1

2

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

→ Mercury

80

← Atomic #

Symbol

→ Hg

200.59

← Avg. Mass

Electronegativity

→ 1.9

3

Scandium

21

Sc

44.96

1.3

Titanium

22

Ti

47.88

1.5

Vanadium

23

V

50.94

1.6

Chromium

24

Cr

52.00

1.6

Manganese

25

Mn

54.94

1.5

Iron

26

Fe

55.85

1.8

Cobalt

27

Co

58.93

1.8

Nickel

28

Ni

58.69

1.8

Copper

29

Cu

63.55

1.9

Zinc

30

Zn

65.39

1.6

3

Yttrium

39

Y

88.91

1.2

Zirconium

40

Zr

91.22

1.4

Niobium

41

Nb

92.91

1.6

Molybdenum

42

Mo

95.94

1.8

Technetium

43

Tc

(98)

1.9

Ruthenium

44

Ru

101.07

2.2

Rhodium

45

Rh

102.91

2.2

Palladium

46

Pd

106.42

2.2

Silver

47

Ag

107.87

1.9

Cadmium

48

Cd

112.41

1.7

Indium

49

In

114.82

1.7

Tin

50

Sn

118.71

1.8

Antimony

51

Sb

121.76

1.9

Tellurium

52

Te

127.60

2.1

Iodine

53

I

126.90

2.5

Xenon

54

Xe

131.29

2.6

Cesium

55

Cs

132.91

0.7

Barium

56

Ba

137.33

0.9

57-70

*

Francium

87

Fr

(223)

0.7

Radium

88

Ra

(226)

0.9

89-102

**

Lawrencium

103

Lr

(262)

Rutherfordium

104

Rf

(261)

Dubnium

105

Db

(262)

Seaborgium

106

Sg

(263)

Bohrium

107

Bh

(262)

Hassium

108

Hs

(265)

Mtnerium

109

Mt

(266)

Darmstadtium

110

Ds

(271)

Roentgenium

111

Rg

(272)

Ununium

112

Uub

(285)

Ununtrium

113

Uut

(284)

Ununquadium

114

Uuq

(289)

Unupentium

115

Uup

(288)

Unuhexium

116

Uuh

(292)

18

Helium

2

He

4.00

Neon

10

Ne

20.18

Fluorine

9

F

19.00

4.0

Oxygen

8

O

16.00

3.5

Nitrogen

7

N

14.01

3.0

Carbon

6

C

12.01

2.5

Boron

5

B

10.81

2.0

Aluminum

13

Al

26.98

1.5

Silicon

14

Si

28.09

1.8

Phosphorus

15

P

30.97

2.1

Sulfur

16

S

32.07

2.5

Chlorine

17

Cl

35.45

3.0

Argon

18

Ar

39.95

Krypton

36

Kr

83.80

Bromine

35

Br

79.90

2.8

Selenium

34

Se

78.96

2.4

Asenic

33

As

74.92

2.0

Germanium

32

Ge

72.61

1.8

Gallium

31

Ga

69.72

1.6

Zinc

30

Zn

65.39

1.6

Copper

29

Cu

63.55

1.9

Nickel

28

Ni

58.69

1.8

Palladium

46

Pd

106.42

2.2

Rhodium

45

Rh

102.91

2.2

Ruthenium

44

Ru

101.07

2.2

Osmium

76

Os

190.23

2.2

Rhenium

75

Re

186.21

1.9

Tungsten

74

W

183.84

1.7

Tantalum

73

Ta

180.95

1.5

Hafnium

72

Hf

178.49

1.3

Lutetium

71

Lu

174.97

1.1

Barium

56

Ba

137.33

0.9

57-70

*

Polonium

84

Po

(209)

2.0

Astatine

85

At

(210)

2.2

Radon

86

Rn

(222)

2.4

*lanthanides

****actinides**

Lanthanum	57	La	138.91	1.1	1.1	Praseodymium	59	Pr	140.91	1.1	1.1	Nodymium	60	Nd	144.24	1.1	1.1	Phosphoridium	61	Pm	(145)	1.1	1.1	Samarium	62	Sm	150.36	1.2	1.2	Europium	63	Eu	151.97	1.1	1.1	Gadolinium	64	Gd	157.25	1.2	1.2	Terbium	65	Tb	158.93	1.1	1.1	Dysprosium	66	Dy	162.50	1.2	1.2	Holmium	67	Ho	164.93	1.2	1.2	Erbium	68	Er	167.26	1.2	1.2	Thulium	69	Tm	168.93	1.3	1.3	Ytterbium	70	Yb	173.04	1.1	1.1						
Actinium	89	Ac	(227)	1.1	1.1	Protactinium	91	Pa	231.04	1.3	1.5	Thorium	90	Th	232.04	1.3	1.3	Uranium	92	U	238.03	1.4	1.4	Neptunium	93	Np	(237)	1.4	1.4	Plutonium	94	Pu	(244)	1.3	1.3	Americium	95	Am	(243)	1.3	1.3	Curium	96	Cm	(247)	1.3	1.3	Berkelium	97	Bk	(247)	1.3	1.3	Californium	98	Cf	(251)	1.3	1.3	Einsteinium	99	Es	(252)	1.3	1.3	Fermium	100	Fm	(257)	1.3	1.3	Mendelevium	101	Md	(258)	1.3	1.3	Nobelium	102	No	(259)	1.3	1.3