

EXERCICE 1 : IBUPROFENE

- 1- Une réaction support de titrage doit être **totale**, **rapide** et **unique**.
- 2- A l'équivalence, le réactif titrant HO^- et le réactif titré RCOOH sont *introduits dans les proportions stœchiométriques*. On a donc la relation :

$$\frac{n(\text{ROOH})_{\text{dosé}}}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}}{1} \Leftrightarrow \frac{m}{M(\text{RCOOH})} = \frac{C_b \times V_E}{1} \Leftrightarrow \boxed{m = C_b \times V_E \times M(\text{RCOOH})}$$

$$\underline{AN} \rightarrow m = 0,20 \times 9,5 \cdot 10^{-3} \times 206 \quad \text{soit } \underline{m = 0,39 \text{ g} = 3,9 \cdot 10^2 \text{ mg}}$$

- 3- D'après l'expression littérale obtenue à la question 2-, on en déduit que l'incertitude $u(m)$ sur la masse m dépend des incertitudes $u(C_b)$, $u(V_E)$ et $u(M(\text{RCOOH}))$ concernant C_b , V_E et $M(\text{RCOOH})$ selon la relation :

$$u(m) = m \times \sqrt{\left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(M(\text{RCOOH}))}{M(\text{RCOOH})}\right)^2}$$

Aucune incertitude n'étant fournie concernant $M(\text{RCOOH})$, on pose donc $u(M(\text{RCOOH})) = 0$

$$\text{Finalement, } \boxed{u(m) = m \times \sqrt{\left(\frac{u(C_b)}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2}}$$

$$\underline{AN} \rightarrow u(m) = 0,39 \times \sqrt{\left(\frac{0,01}{0,20}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{9,5}\right)^2} \quad \text{soit } \underline{u(m) = 0,03 \text{ g}}$$

➔ **Conclusion** : la masse d'ibuprofène titré vaut : $\underline{m = 0,39 \pm 0,03 \text{ g}}$

- 4- Aucune incertitude n'est fournie concernant la masse théorique $m_{\text{théorique}} = 400 \text{ mg}$ d'ibuprofène d'un comprimé. Dans ce cas, l'écart normalisé (ou z-score) entre la masse m d'ibuprofène titré et cette masse théorique vaut :

$$\boxed{\text{Ecart normalisé} = \frac{|m - m_{\text{théorique}}|}{u(m)}}$$

$$\underline{AN} \rightarrow \text{Ecart normalisé} = \frac{|0,39 - 400 \cdot 10^{-3}|}{0,03} \quad \text{soit } \underline{\text{Ecart normalisé} = 0,33}$$

➔ **Conclusion** : cet écart normalisé étant inférieur à 2, on en conclue qu'il y a un bon accord entre la masse d'ibuprofène titré et la masse théorique d'ibuprofène dans un comprimé.

- 5- Dans la partie du spectre infrarouge située entre $\sigma = 1500 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 4000 \text{ cm}^{-1}$, on distingue clairement :

une bande moyenne et large étalée entre $\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison O-H du groupe carboxyle ;

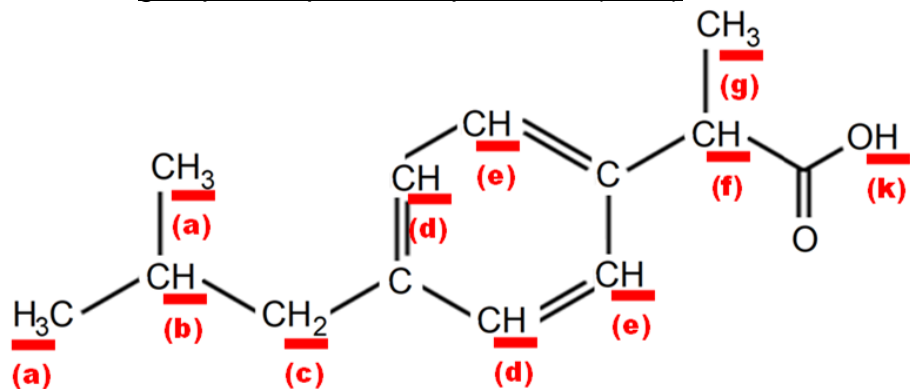
une bande forte et fine entre $\sigma = 2800 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons C-H de type alcane ;

une bande forte et fine vers $\sigma = 1720 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison C=O du groupe carboxyle ;

1 bande moyenne et fine vers $\sigma = 1550 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons C=C du cycle aromatique (qu'on pourrait a priori regrouper avec les deux autres bandes moyennes et fines observées vers $\sigma = 1450 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1400 \text{ cm}^{-1}$ mais situées dans l'empreinte digitale) ;

D'autre part, on devine une autre bande qui semble être « cachée » par la large bande qui s'étale entre $\sigma = 2500 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$; il s'agit d'une bande moyenne située entre $\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 3200 \text{ cm}^{-1}$ qui serait caractéristique des liaisons C-H aromatiques.

On repère les différents groupes de protons équivalents (GPE) sur la formule de l'ibuprofène :



► **Raisonnement « de la molécule vers le spectre » :**

La multiplicité d'un signal est égal au nombre de protons voisins + 1 ;

L'intégration d'un signal est égale au nombre de protons du GPE étudié : la hauteur de la marche d'intégration dessinée sur le spectre est alors proportionnelle à ce nombre.

GPE étudié	Protons voisins	Multiplicité	Intégration	Déplacement chimique
6 H_a	1 H_b	1 + 1 = 2 pics = doublet	6	1,05 ppm
1 H_b	6 H_a + 2 H_c	multiplet	1	2,1 ppm
2 H_c	1 H_b	1 + 1 = 2 pics = doublet	2	2,5 ppm*
2 H_d	1 H_e	1 + 1 = 2 pics = doublet	2	7,2 ppm ou 7,4 ppm*
2 H_e	1 H_d	1 + 1 = 2 pics = doublet	2	7,2 ppm ou 7,4 ppm*
1 H_f	3 H_g	3 + 1 = 4 pics = quadruplet	1	3,75 ppm
3 H_g	1 H_f	1 + 1 = 2 pics = doublet	3	1,5 ppm
1 H_k	Lié à O	singulet	1	9,5 ppm

► **Raisonnement « du spectre vers la molécule » :**

On déduit le nombre de protons voisins en retranchant 1 à la multiplicité du signal.

La somme des hauteurs des marches d'intégration mesure 66 mm et correspond aux 18 H de l'ibuprofène. On déduit le nombre de protons de chaque GPE en réalisant un calcul de proportionnalité pour chaque marche.

Déplacement chimique	Multiplicité	Nombre de protons voisins	Intégration (Hauteur du palier d'intégration)	GPE attribué
1,05 ppm	doublet	1	6 H (22 mm)	6 H_a
1,5 ppm	doublet	1	3 H (11 mm)	3 H_g
2,1 ppm	multiplet	grand nombre	1 H (4 mm)	1 H_b
2,5 ppm*	doublet	1	2 H (7 mm)	2 H_c
3,75 ppm	quadruplet	3	1 H (4 mm)	1 H_f
7,2 ppm*	doublet	1	2 H (7 mm)	2 H_d
7,4 ppm*	doublet	1	2 H (7 mm)	2 H_e
9,5 ppm	singulet	0 ou H lié à hétéroatome	1 H (4 mm)	1 H_k

* La distinction entre ces trois doublets d'intégration 2 se fait grâce à la table de données RMN qui précise que des protons aromatiques comme **H_d** et **H_e** ont un déplacement chimique compris entre 7 ppm et 8 ppm.

EXERCICE 2 : TRANSPORT DU DIOXYGENE DANS LE SANG

1- # Quantité de matière initiale en $\text{Hb}_{(aq)}$: $n_0(\text{Hb}) = \frac{m}{M(\text{Hb})}$.

AN $\rightarrow n_0(\text{Hb}) = \frac{15}{1,6 \cdot 10^4}$ soit $n_0(\text{Hb}) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Quantité de matière initiale en $\text{O}_2_{(aq)}$: $n_0(\text{O}_2) = [\text{O}_2]_0 \times V$.

AN $\rightarrow n_0(\text{O}_2) = 9,4 \cdot 10^{-3} \times 0,100$ soit $n_0(\text{O}_2) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

➔ **Conclusion** : l'hémoglobine $\text{Hb}_{(aq)}$ et le dioxygène dissous $\text{O}_2_{(aq)}$ sont introduits dans les mêmes proportions que celles des coefficients stœchiométriques de l'équation (1). On peut donc qualifier le mélange de **stœchiométrique**.

2- La constante d'équilibre K_1 est supérieure à 10^3 : on peut donc supposer que cette réaction est **totale** et que l'avancement final ξ_F sera égal à l'avancement maximal ξ_{MAX} (ou que l'avancement volumique final x_F sera égal à l'avancement volumique maximal x_{MAX})

3- Deux raisonnements sont possibles ; soit avec un tableau d'avancement (en mol), soit avec un tableau d'avancement volumique (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

► **Raisonnement avec un tableau d'avancement (en mol) :**

(mol)	Hb _(aq)	+	O ₂ (aq)	=	HbO ₂ (aq)
Etat INITIAL ($\xi = 0$)	$n_0(\text{Hb})$		$n_0(\text{O}_2)$		0
Etat FINAL ($\xi_F = \xi_{max}$)	$n_0(\text{Hb}) - \xi_{max}$		$n_0(\text{O}_2) - \xi_{max}$		ξ_{max}

Dans l'état final, la réaction étant supposée totale et le mélange étant stœchiométrique, les deux réactifs seront limitants et seront donc entièrement consommés. On écrit donc :

$$n_0(\text{Hb}) - \xi_{max} = 0 \quad (\text{ou } n_0(\text{O}_2) - \xi_{max} = 0)$$

ce qui conduit à $\xi_{max} = n_0(\text{Hb}) = n_0(\text{O}_2) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Quantité de matière finale en HbO_2 : $n_F(\text{HbO}_2) = \xi_{max} = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Quantités de matière finales en Hb et en O_2 : dans l'état final, ces deux quantités de matières seront égales mais pas tout à fait nulles car sinon, le quotient réactionnel serait infini. Notons ε ces quantités de matière.

A l'équilibre, d'après la relation de Guldberg-Waage, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre K_1 de cette réaction. On a donc la relation :

$$K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]_F \times C^\circ}{[\text{Hb}]_F \times [\text{O}_2]_F} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (= concentration standard).}$$

$$K_1 = \frac{\frac{\xi_{max}}{V} \times C^\circ}{\frac{\varepsilon}{V} \times \frac{\varepsilon}{V}} = \frac{\xi_{max} \times V \times C^\circ}{\varepsilon^2} \quad \text{soit } \varepsilon = \sqrt{\frac{\xi_{max} \times V \times C^\circ}{K_1}}$$

AN $\rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{9,4 \cdot 10^{-4} \times 0,100 \times 1}{3,0 \cdot 10^5}}$ soit $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = n_F(\text{Hb}) = n_F(\text{O}_2)$

➔ **Validité de l'hypothèse formulée à la question 2-** :

Dans l'état initial, on avait $n_0(\text{Hb}) = n_0(\text{O}_2) = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

On a donc : $\frac{n_0(\text{Hb})}{n_F(\text{Hb})} = \frac{n_0(\text{O}_2)}{n_F(\text{O}_2)} = \frac{9,4 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \underline{52 > 10}$.

La quantité de matière finale des réactifs est donc négligeable devant leur quantité de matière initiale. On peut donc bien **valider l'hypothèse de réaction totale** de la question 2-.

► **Raisonnement avec un tableau d'avancement volumique (en mol.L⁻¹) :**

(mol.L ⁻¹)	Hb (aq)	+	O ₂ (aq)	=	HbO ₂ (aq)
Etat INITIAL (x = 0)	[Hb] ₀		[O ₂] ₀		0
Etat FINAL (x _F = x _{max})	[Hb] ₀ - x _{max}		[O ₂] ₀ - x _{max}		x _{max}

La quantité de matière initiale en Hb étant la même que celle en O₂, les concentrations molaires initiales de ces deux espèces sont également identiques ([Hb]₀ = [O₂]₀ = 9,4.10⁻³ mol.L⁻¹).

Dans l'état final, la réaction étant supposée totale et le mélange étant stœchiométrique, les deux réactifs seront limitants et seront donc entièrement consommés. On écrit donc :

$$[\text{Hb}]_0 - x_{\text{max}} = 0 \quad (\text{ou } [\text{O}_2]_0 - x_{\text{max}} = 0)$$

ce qui conduit à $x_{\text{max}} = [\text{Hb}]_0 = [\text{O}_2]_0 = 9,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Concentration molaire finale en HbO₂ : [HbO₂]_F = x_{max} = 9,4.10⁻³ mol.L⁻¹

Concentrations molaires finales en Hb et en O₂ : dans l'état final, ces deux concentrations seront égales mais pas tout à fait nulles car sinon, le quotient réactionnel serait infini. Notons ε' ces deux concentrations.

A l'équilibre, d'après la relation de Guldberg-Waage, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre K₁ de cette réaction. On a donc la relation :

$$K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]_F \times C^\circ}{[\text{Hb}]_F \times [\text{O}_2]_F} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (= concentration standard).}$$

Soit : $K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]_F \times C^\circ}{\varepsilon' \times \varepsilon'}$ soit $\varepsilon' = \sqrt{\frac{[\text{HbO}_2]_F \times C^\circ}{K_1}}$

AN → $\varepsilon' = \sqrt{\frac{9,4.10^{-3} \times 1}{3,0.10^5}}$ soit $\varepsilon' = 1,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = [\text{Hb}]_F = [\text{O}_2]_F$

► Validité de l'hypothèse formulée à la question 2- :

Dans l'état initial, on avait [Hb]₀ = [O₂]₀ = 9,4.10⁻³ mol.L⁻¹.

On a donc : $\frac{[\text{Hb}]_0}{[\text{Hb}]_F} = \frac{[\text{O}_2]_0}{[\text{O}_2]_F} = \frac{9,4.10^{-3}}{1,8.10^{-4}} = \underline{52 > 10}$.

La concentration finale des réactifs est donc négligeable devant leur concentration initiale. On peut donc bien valider l'hypothèse de réaction totale de la question 2..

4- Les concentrations obtenues à l'issue de la question 3- sont telles que :

$$K_1 = \frac{[\text{HbO}_2]_F \times C^\circ}{[\text{Hb}]_F \times [\text{O}_2]_F}$$

Or, dans la nouvelle situation proposée, les concentrations [Hb] et [HbO₂] restent inchangées mais [O₂] diminue du fait de l'absorption partielle du dioxygène par les tissus. Par conséquent, le quotient réactionnel $Q_r = \frac{[\text{HbO}_2] \times C^\circ}{[\text{Hb}] \times [\text{O}_2]}$ va augmenter et devenir supérieur à la constante d'équilibre K₁.

D'après le critère d'évolution spontané, cela se traduira par une évolution du système dans le sens INDIRECT.

Remarque : on peut calculer la valeur du quotient réactionnel avec les valeurs de concentrations [HbO₂] = 9,4.10⁻³ mol.L⁻¹ ; [Hb] = 1,8.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ; [O₂] = 3,6.10⁻⁵ mol.L⁻¹. On obtient alors Q_r = 1,5.10⁶, ce qui est effectivement supérieur à K₁ = 3,0.10⁵.

- 5- A l'équilibre, d'après la relation de Guldberg-Waage, le quotient réactionnel est égal à la constante d'équilibre K_2 de cette réaction. On a donc la relation :

$$K_2 = \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}} \times C^\circ}{[\text{Hb}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}]_{\text{eq}}} \quad \text{avec } C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (= concentration standard).}$$

$$\text{Soit : } \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}} = \frac{K_2 \times [\text{CO}]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$

$$\underline{AN} \rightarrow \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}} = \frac{7,5 \cdot 10^7 \times 2,0 \cdot 10^{-4}}{1} \quad \text{soit } \frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}} = \underline{1,5 \cdot 10^4}$$

Le rapport $\frac{[\text{HbCO}]_{\text{eq}}}{[\text{Hb}]_{\text{eq}}}$ étant compris entre $1,1 \cdot 10^4$ et $2,6 \cdot 10^4$, la personne **ressentira des maux de tête**.

- 6- On constate que l'équation (3) est une combinaison linéaire des équations (1) et (2).

En effet, **(3) = (2) - (1)**. On en déduit donc que : $K_3 = \frac{K_2}{K_1}$.

$$\underline{AN} \rightarrow K_3 = \frac{7,5 \cdot 10^7}{3,0 \cdot 10^5} \quad \text{soit } \underline{K_3 = 2,5 \cdot 10^2}$$

- 7- Avant que la personne empoisonnée au monoxyde de carbone soit placée dans le caisson hyperbare, les concentrations $[\text{HbO}_2]$, $[\text{CO}]$, $[\text{HbCO}]$ et $[\text{O}_2]$ sont telles que :

$$\frac{[\text{HbCO}] \times [\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2] \times [\text{CO}]} = K_3$$

Quand la personne est placée dans le caisson hyperbare, les concentrations $[\text{HbCO}]$, $[\text{HbO}_2]$ et $[\text{CO}]$ ne sont pas modifiées tout de suite mais la concentration $[\text{O}_2]$ est augmentée.

Par conséquent, **le quotient réactionnel $Q_r = \frac{[\text{HbCO}] \times [\text{O}_2]}{[\text{HbO}_2] \times [\text{CO}]}$ va augmenter et devenir supérieur à la constante d'équilibre K_3** .

D'après le critère d'évolution spontanée, cela se traduira par une **évolution du système dans le sens INDIRECT** : en plaçant la personne dans le caisson hyperbare, on favorise donc la destruction de HbCO, ce qui permet de libérer le monoxyde de carbone CO des sous-unités d'hémoglobine Hb, désormais disponibles pour accueillir et transporter le dioxygène O_2 .

EXERCICE 3 : TRANSPORT DU METHANE

- 1- Au regard de l'état physique des espèces chimiques impliquées dans la transformation, on privilégie un tableau d'avancement molaire pour décrire la composition du système :

(mol)	$\text{CH}_{4(g)}$	=	$\text{C}_{(s)}$	+	$2 \text{H}_{2(g)}$	$n_{\text{total gaz}}$
<i>Etat initial</i>	n_0		0		0	n_0
<i>Etat final</i>	$n_0 - \xi_f$		ξ_f		$2 \xi_f$	$n_0 + \xi_f$

(n_0 = quantité de matière de méthane à l'état initial ; $n_{\text{total gaz}}$ = quantité de matière totale **des gaz**)

Par définition : $n_0 = \frac{m}{M(\text{CH}_4)}$ où $M(\text{CH}_4) = M(\text{C}) + 4M(\text{H})$

A l'équilibre, d'après la relation de Guldberg et Waage : $Q_{r,\text{eq}} = K$

Or, par définition du quotient réactionnel, on a : $Q_{r,\text{eq}} = \frac{a(\text{C})_f \times a(\text{H}_2)_f^2}{a(\text{CH}_4)_f}$

Par définition : # pour un mélange de gaz parfaits : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$, avec P_i la pression partielle du gaz et $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ la pression standard.
pour un solide pur dans sa phase : $a_i = 1$.

On en déduit donc que : $K = \frac{P_f(\text{H}_2)^2}{P_f(\text{CH}_4) \times P^\circ}$

Par définition : $P_i = x_i \cdot P$, avec P la pression totale maintenue constante et $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ la fraction molaire de l'espèce dans sa phase.

$$K = \frac{\left(\frac{2 \xi_f}{n_0 + \xi_f} \times P\right)^2}{\left(\frac{n_0 - \xi_f}{n_0 + \xi_f} \times P\right) \times P^\circ} \Leftrightarrow K = \frac{4 \xi_f^2 \times P}{(n_0 + \xi_f) \times (n_0 - \xi_f) \times P^\circ} \Leftrightarrow K = \frac{4 \xi_f^2}{n_0^2 - \xi_f^2} \times \frac{P}{P^\circ}$$

$$\Leftrightarrow K \times (n_0^2 - \xi_f^2) \times P^\circ = 4 \xi_f^2 \times P \Leftrightarrow \xi_f^2 = \frac{K \times n_0^2 \times P^\circ}{4 P + K \times P^\circ}$$

L'état initial n'étant constitué que de réactifs, le système ne peut évoluer que dans le sens direct donc $\xi_f > 0$. On en déduit donc que :

$$\xi_f = \sqrt{\frac{K \times n_0^2 \times P^\circ}{4 P + K \times P^\circ}} \Leftrightarrow \xi_f = \sqrt{\frac{K \times \left(\frac{m}{M_{\text{CH}_4}}\right)^2 \times P^\circ}{4 P + K \times P^\circ}} \Leftrightarrow \xi_f = \sqrt{\frac{K \times m^2 \times P^\circ}{(4 P + K \times P^\circ) \times M_{\text{CH}_4}^2}}$$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \xi_f = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-9} \times (1,00 \cdot 10^6)^2 \times 1}{(4 \times 70 + 4,0 \cdot 10^{-9} \times 1) \times 16^2}} \quad \text{soit } \underline{\xi_f = 0,24 \text{ mol}}$$

2- Par définition, le taux d'avancement final vaut : $\alpha = \frac{\xi_f}{\xi_{\text{max}}}$ avec ξ_{max} l'avancement maximal de la réaction dans l'hypothèse où celle-ci serait totale.

Or, si la réaction était totale, CH_4 étant l'unique réactif, il serait entièrement consommé dans l'état final et on aurait alors : $n_0 - \xi_{\text{max}} = 0$, c'est-à-dire $\xi_{\text{max}} = n_0$.

Finalement : $\alpha = \frac{\xi_f}{n_0}$ c'est-à-dire : $\alpha = \frac{\xi_f \times M(\text{CH}_4)}{m}$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow \alpha = \frac{0,24 \times 16}{1,00 \cdot 10^6} \quad \text{soit } \underline{\alpha = 3,8 \cdot 10^{-6} = 0,00038 \%}$$

➔ **Conclusion** : Seulement 0,00038 % du méthane subit la transformation : ce taux d'avancement est extrêmement faible ! On récupère donc presque la totalité du méthane, ce qui est avantageux industriellement, avec de très faibles pertes pendant le transport.

3- Par définition, la masse $m_F(\text{C})$ de carbone qui s'est formée dans l'état final vaut : $m_F(\text{C}) = n_F(\text{C}) \times M(\text{C})$ avec $n_F(\text{C})$ la quantité de matière de carbone formée dans l'état final

Or, d'après le tableau d'avancement, $n_F(\text{C}) = \xi_f$

On en déduit donc que : $m_F(\text{C}) = \xi_f \times M(\text{C})$

$$\underline{\text{AN}} \rightarrow m_F(\text{C}) = 0,24 \times 12 \quad \text{soit } \underline{m_F(\text{C}) = 2,9 \text{ g}}$$

La masse du carbone solide qui se dépose dans le gazoduc pour chaque tonne de méthane qui y transite vaut 2,9 g.