

## 7 | CONCOURS FESIC CHIMIE 2011

### Sujet

Calculatrice interdite.

Masses molaires atomiques en  $g \cdot mol^{-1}$

H	C	O	Cd
1,0	12,0	16,0	112,4

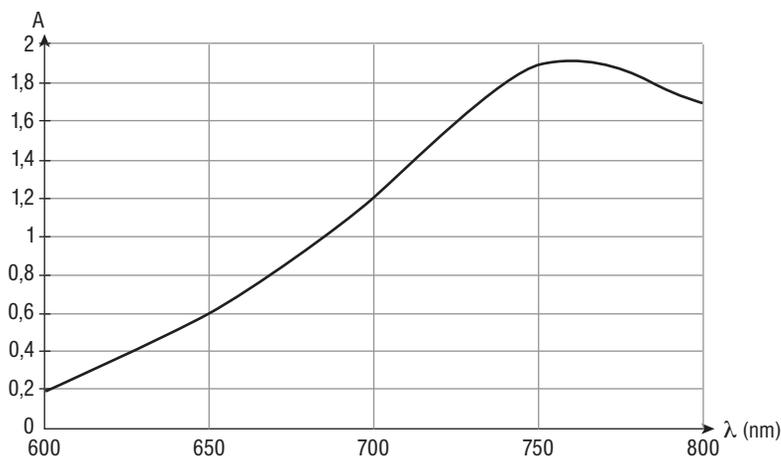
### Exercice 1

Hors programme

### Exercice 2

Voir fiche de cours AGIR 2 dosage par étalonnage.

L'ion hexaaquacuvivre II  $Cu(H_2O)_6^{2+}$  en solution aqueuse est un ion coloré. On mesure l'absorbance  $A$  d'une solution contenant cet ion, à différentes longueurs d'onde  $\lambda$ . On obtient le graphe ci-après.



Données :

<b>Longueur d'onde <math>\lambda</math> (nm)</b>	450	550	600	750
<b>Couleur de la lumière</b>	bleu	vert	orange	rouge

a) Le maximum d'absorption de l'ion hexaaquacuvre (II) est situé dans le rouge. On se place à la longueur d'onde  $\lambda = 700 \text{ nm}$ .

La concentration molaire de la solution est  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La cuve de spectroscopie utilisée a une longueur  $l = 1,0 \text{ cm}$ .

b) Le coefficient d'extinction molaire est  $\epsilon = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

c) Le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ .

d) L'absorbance de la même solution, introduite dans une cuve de même longueur  $l$ , à la même longueur d'onde, à la concentration molaire  $c_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , est égale à 0,24.

### Exercice 3

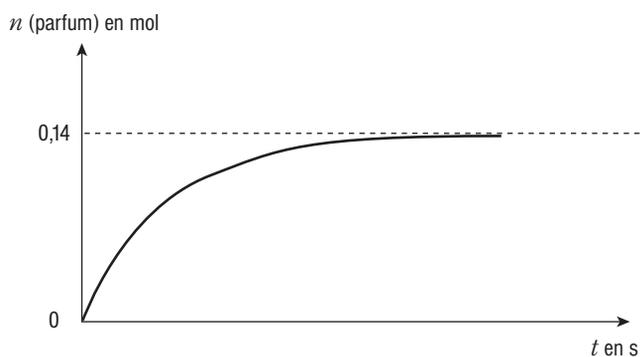
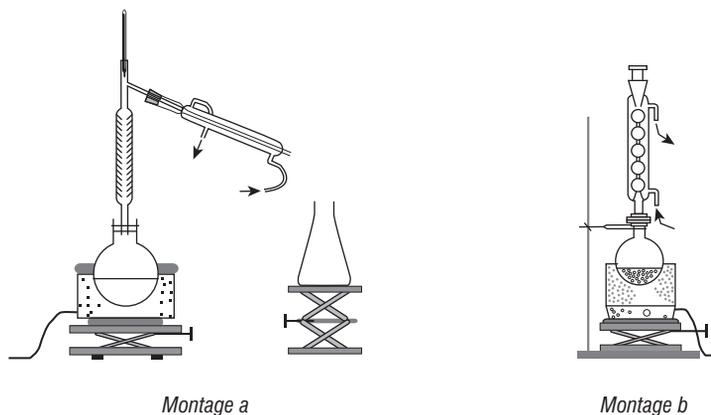
Au laboratoire on chauffe à reflux un mélange de 0,28 mol d'acide butanoïque et de 23 mL d'éthanol afin d'obtenir le butanoate d'éthyle, parfum artificiel d'ananas.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
molécule n° 1	molécule n° 2
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
molécule n° 3	molécule n° 4

Composés	Masses molaires moléculaires ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Masses volumiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
acide butanoïque	88	0,95
éthanol	46	0,80

a) Le butanoate d'éthyle est la molécule n° 1.

b) Le montage b est le montage nécessaire à la réalisation du parfum.



Un suivi cinétique de la réaction permet de tracer l'évolution de la quantité de parfum formée en fonction du temps : le graphe est donné ci-avant.

- c) Le rendement de la transformation de l'acide butanoïque en parfum est égal à 50 %.
- d) Le rendement va augmenter si on double les quantités d'acide butanoïque et d'éthanol introduites dans le ballon.

#### **Exercice 4**

Hors programme.

#### **Exercice 5**

L'hydroxylamine, de formule chimique  $\text{NH}_2\text{OH}$  est une base de Bronsted. Elle fait partie d'un couple acide-base dont la valeur du  $\text{pK}_a$ , à 25 °C, est égal à 6. On prépare une solution aqueuse d'hydroxylamine de concentration molaire en soluté apporté  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A 25 °C, Le pH de cette solution est égal à 9.

Donnée :  $pK_e = 14$  à  $25\text{ °C}$   $\text{NH}_3\text{OH}^+ \text{NH}_2\text{OH}$

- L'acide conjugué de l'hydroxylamine a pour formule  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ .
- Hors programme.
- Lorsque l'équilibre est atteint, l'hydroxylamine est l'espèce minoritaire dans la solution.
- Dans la solution préparée, la concentration molaire effective en ions hydroxylammonium est égale à  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Exercice 6

On a préparé une solution aqueuse de concentration molaire en soluté apporté  $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide fluorhydrique HF. La conductivité de la solution, mesurée à  $25\text{ °C}$ , est  $\sigma = 81 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Données :

ion	Conductivité molaire ionique ( $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à $25\text{ °C}$
$\text{H}_3\text{O}^+$	$35 \cdot 10^{-3}$
$\text{F}^-_{(\text{aq})}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$

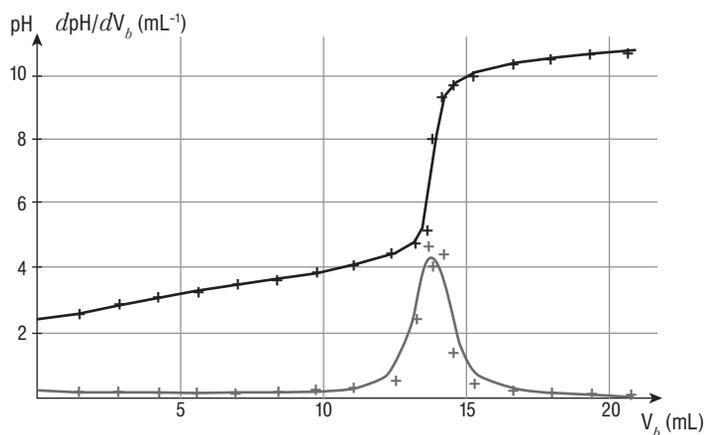
$\log 2 = 0,3$

- Les ions fluorure et les ions oxonium ont la même concentration molaire effective.
- La concentration molaire effective en ions oxonium est égale à  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Le pH de la solution est égal à 2,7.
- Le rendement de la réaction est égal à 33 %.

### Exercice 7

On dissout un comprimé contenant de l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) dans 200 mL d'un mélange eau-éthanol pour faciliter la dissolution. On dose 20,0 mL de cette solution par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté apporté  $c_b = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le graphe ci-après représente  $\text{pH} = f(V_b)$  et  $\text{dpH}/\text{d}V_b = f(V_b)$ .



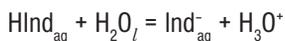
Données :  $K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$  à 25 °C.

A 25 °C :  $\text{p}K_a$  (acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate) = 3,5.

- Hors programme.
- Pour un volume versé  $V_b = 10$  mL, la solution est acide.
- Pour un volume versé  $V_b = 10$  mL, l'acide acétylsalicylique est l'espèce majoritaire du couple, dans le mélange.
- La quantité d'acide acétylsalicylique présente dans le comprimé est égale à 0,28 mmol.

### Exercice 8

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec comme seules indications sa concentration molaire,  $c_0 = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , et son pH égal à 4,0. A 25 °C, la solution d'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide de l'indicateur noté HInd. La transformation est modélisée par l'équation chimique :



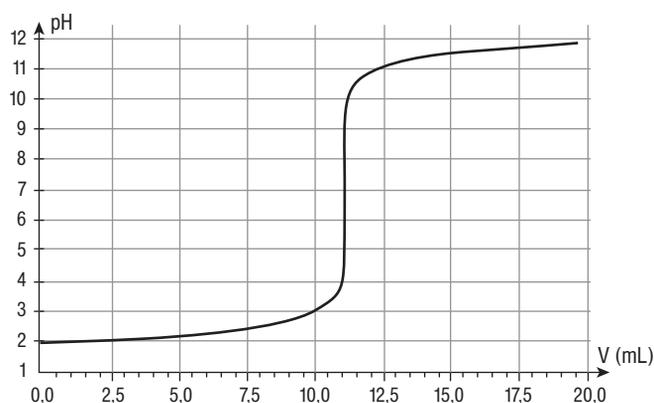
A 25 °C, la constante d'acidité de la réaction est  $K_a = 2,0 \cdot 10^{-5}$ .

Données :  $\log 2 = 0,3$

Indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique	pKa
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 - 5,4	bleu	4,7
Rouge de méthyle	rouge	4,2 - 6,2	jaune	5,3
Rouge de phénol	jaune	6,6 - 8,4	orange	7,5
Phénolphthaléine	incoloré	8,2 - 10,0	fuschia	9,4

- a) Le rendement de la réaction de l'acide HInd avec l'eau est inférieur à 20 %.
- b) L'indicateur coloré contenu dans le flacon est le vert de bromocrésol.
- c) A  $\text{pH} = 4,0$ , le rapport de la concentration molaire de la forme acide de l'indicateur coloré HInd sur la concentration molaire de la forme basique  $\text{Ind}^-$  est égal à 100 :  $[\text{HInd}] = 100 [\text{Ind}^-]$

On désire effectuer un titrage colorimétrique d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Lors de ce titrage, l'évolution du pH en fonction du volume de base versée est représentée ci-après.



- d) L'indicateur coloré le plus adapté pour repérer l'équivalence de ce titrage est le rouge de phénol.

### Exercice 9

Cette étiquette est collée sur une bouteille contenant de l'acide benzoïque :

#### acide benzoïque

Formule :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  solide blanc à 25 °C

Solubilité :  $s = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Couple acide/base :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$

*Données* : La solubilité est la quantité de matière maximale d'acide que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

A 25 °C :  $\text{pK}_{a_1}$  (acide benzoïque/ion benzoate) = 4,2.

$\text{pK}_{a_2}$  (acide éthanoïque/ion éthanoate) = 4,8

$\text{pK}_{a_3}$  (ion éthylammonium/éthanamine) = 10,7

● REUSSIR L'ÉPREUVE DE PHYSIQUE-CHIMIE AUX CONCOURS D'INGÉNIEURS POST-BAC

Indicateur	couleur acide	zone de virage	couleur basique	pKa
Bleu de bromothymol	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu	6,8

a) A concentration en soluté apporté égale, l'acide éthanóïque se dissocie davantage dans l'eau que l'acide benzoïque.

Sans variation de volume, on ajoute  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol d'hydroxyde de sodium à 75 mL d'une solution saturée d'acide benzoïque additionnée de quelques gouttes de bleu de bromothymol.

b) Le bleu de bromothymol change de couleur.

A 25 °C, on mélange 10 mL d'acide benzoïque à la concentration molaire en soluté apporté  $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  et 5,0 mL de solution d'éthanamine de formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> de même concentration molaire.

c) L'acide conjugué de l'éthanamine a pour formule C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

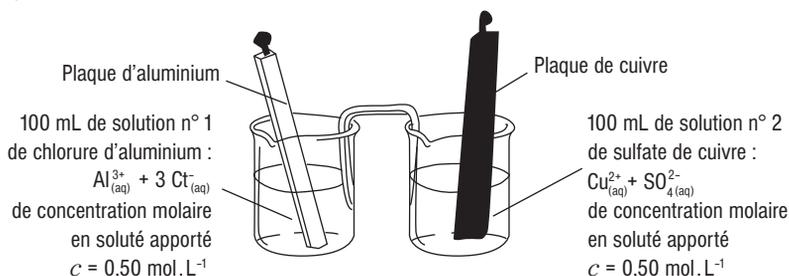
Hors programme.

### Exercice 10

Hors programme.

### Exercice 11

Soit la pile aluminium cuivre suivante.



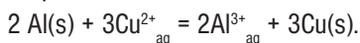
La solution n° 1 est obtenue par dissolution du chlorure d'aluminium AlCl<sub>3</sub>(s).

La solution n° 2 est obtenue par dissolution du sulfate de cuivre CuSO<sub>4</sub>(s).

Les deux électrodes sont en large excès.

Lorsqu'on branche un voltmètre avec sa borne COM reliée à l'électrode d'aluminium, on mesure une tension  $U = + 1,6$  V.

L'équation de la réaction de fonctionnement de la pile s'écrit :



- a) Les concentrations molaires ioniques initiales des ions spectateurs et  $\text{SO}_4^{2-}$  respectivement présents dans chaque demi-pile sont égales.
- b) La borne positive est l'électrode de cuivre.
- c) L'aluminium réduit les ions cuivre (II).
- d) Hors programme.

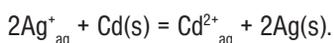
### Exercice 12

On réalise, à 25 °C, une pile cadmium-argent contenant les couples oxydo-réducteurs suivants :  $\text{Ag}^+_{\text{aq}} / \text{Ag(s)}$  et  $\text{Cd}^{2+}_{\text{aq}} / \text{Cd(s)}$ .

Les solutions électrolytiques présentes dans chaque demi-pile ont été réalisées par dissolution de nitrate d'argent solide  $\text{AgNO}_3$  et de nitrate de cadmium solide  $\text{Cd(NO}_3)_2$  dans un volume d'eau distillée  $V = 100 \text{ mL}$ .

Pour les deux solutions la concentration en soluté apporté est :  $c = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'électrode métallique qui est consommée est en large excès.

On donne la réaction :



- a) Les concentrations molaires ioniques initiales en ions  $\text{Ag}^+_{\text{aq}}$  et  $\text{Cd}^{2+}_{\text{aq}}$  sont égales et ont pour valeur  $[\text{Ag}^+]_i = [\text{Cd}^{2+}]_i = c$ .
- b) Le quotient  $\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = 1$
- c) Hors programme.
- d) Lorsque la pile est usée, l'électrode de cadmium a subi une variation de masse de 2,25 g.

### Exercice 13

Hors programme.

### Exercice 14

Hors programme.

**Exercice 15**

Hors programme.

**Exercice 16**

Hors programme.