



## Concours GMEC session 2013

### Composition : Chimie 1

Durée : 3 Heures

**NB :** Les calculatrices sont autorisées.

**Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.**

**Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.**

**Les 4 parties A, B, C, et D sont indépendantes**

### A. ETUDE D'ATOMES ET DE MOLECULES INTERVENANT DANS LA REACTION D'ESTERIFICATION

A-1. Indiquer la configuration dans son état fondamental :

A-1-1. De l'atome d'oxygène

A-1-2. De l'atome de carbone

A-2. Le carbone à l'état fondamental est constitué principalement par les isotopes  $^{12}_6\text{C}$  et  $^{13}_6\text{C}$ .

A-2-1. Que signifient l'indice 6 et l'exposant 13 relatifs à l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  ?

A-2-2. Combien de neutrons le noyau de l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  contient-il ?

A-2-3. Déduire de la masse molaire atomique du carbone à l'état naturel ( $12,01115 \text{ g mol}^{-1}$ ) :

A-2-3-1. Sa fraction molaire en isotope  $^{13}_6\text{C}$ .

A-2-3-2. Sa fraction massique en isotope  $^{13}_6\text{C}$ .

A-3. Etude de la molécule d'eau.

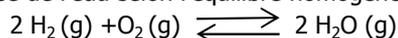
A-3-1. Ecrire la représentation de Lewis de la molécule d'eau et en déduire sa formule VSEPR ( $AX_nE_p$ ).

A-3-2. Déduire de la question A-3-1 la géométrie de la molécule d'eau. La dessiner en faisant apparaître les doublets liants et les doublets non liants éventuels.

A-3-3. La molécule d'eau présente-t-elle un moment dipolaire  $\vec{p}$  non nul ? Justifier.

A-4. Synthèse de la molécule d'eau.

On fait la synthèse de l'eau selon l'équilibre homogène en phase gazeuse parfaite :



L'affinité standard de cette réaction est donnée par la relation :  $A^\circ(T) = 495\,000 - 7,8 T \ln T - 33T - 0,01T^2$  en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

A-4-1. Exprimer  $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r C_p^\circ(T)$  et  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T)$ . On rappelle que quelle que soit la température  $T$ ,  $\mu_{\text{H}_2}^\circ = \mu_{\text{O}_2}^\circ = 0 \text{ J mol}^{-1}$ .

A-4-2. Faire les applications numériques pour  $T = 1500 \text{ K}$  et  $3000 \text{ K}$ .

A-4-3. Calculer  $K^\circ(1500 \text{ K})$  et  $K^\circ(3000 \text{ K})$ .

A-4-4. On mélange à la température  $T$ , sous la pression de 1 bar,  $n_1$  moles de  $\text{H}_2$ ,  $n_2$  moles d' $\text{O}_2$  et  $n_3$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$ . Calculer l'affinité chimique de ce mélange dans les cas suivants :

A-4-4-1.  $T = 1500 \text{ K}$  et  $n_1 = n_2 = n_3 = 1/3$  de mol ;

A-4-4-2.  $T = 1500 \text{ K}$  et  $n_1 = n_2 = 1/20$  ;  $n_3 = 9/10$  de mol ;

A-4-4-3.  $T = 3000 \text{ K}$  et  $n_1 = 2/30$  ;  $n_2 = 1/30$  ;  $n_3 = 9/10$  de mol ;

En déduire le sens d'évolution de chaque mélange.

A-4-5. Donner la composition du système lorsque l'équilibre est atteint.

A-4-6. Quel est l'effet sur le système :

A-4-6-1. De la température ?

A-4-6-1. De la pression totale ?

A-5. Etude de la molécule d'acide éthanóïque

A-5-1. Ecrire la représentation de Lewis de l'acide éthanóïque

A-5-2 Déduire de la question A-5-1 la formule VSEPR ( $AX_nE_p$ ) :

A-5-2-1. De l'atome de carbone (atome  $\text{C}_2$ ) lié à trois atomes d'hydrogène et à l'autre atome de carbone (atome  $\text{C}_1$ ).

A-5-2-2. De l'atome de carbone (atome  $\text{C}_1$ ) lié à 2 atomes d'hydrogène et à l'autre atome de carbone (atome  $\text{C}_2$ ).

A-5-3 Dans la molécule d'acide éthanóïque 4 atomes sont toujours coplanaires : quels sont ces atomes ? Justifier votre réponse.

A-5-4. En justifiant votre réponse, indiquer la valeur de l'angle ( $\widehat{\text{HC}_2\text{C}_1}$ ).

## B. POUVOIR CALORIFIQUE DE L'ETHANOL ET TEMPERATURE DE ROSEE DES GAZ DE COMBUSTION

B-1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction (1) de combustion, en présence de dioxygène, d'une mole d'éthanol liquide (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) en dioxyde de carbone gazeux et en vapeur d'eau.

B-2. Calculer l'enthalpie standard à 25°C de la réaction (1) :  $\Delta_r H_{298^\circ\text{C}}^\circ$ .

B-3. On appelle pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'un combustible, la chaleur libérée, à 25°C et 1 bar, lors de la réaction de combustion quand l'eau est formée à l'état de vapeur. Calculer le PCI de l'éthanol exprimé kJ. Kg<sup>-1</sup>.

B-4. Un brûleur est alimenté à pression constante (P<sub>0</sub> = 1 bar) et à 25°C par 4 moles d'éthanol liquide et 100 moles d'air. La réaction de combustion est totale et conduit à la formation de dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau.

B-4-1. Calculer le nombre de mole de chaque composé dans le mélange sortant du brûleur.

B-4-2. Calculer la pression partielle de l'eau dans le mélange sortant du brûleur.

B-4-3. En considérant que l'intégralité de la chaleur de combustion est reçue par les gaz de combustion, déterminer la température T<sub>1</sub> des gaz sortant du brûleur.

B-4-4. A la sortie du brûleur les gaz circulent dans un échangeur de chaleur d'où ils ressortent à 110°C et au sein duquel ils cèdent de la chaleur à de l'eau liquide dont la température augmente de 15 à 40°C.

B-4-4-1. Calculer la quantité de chaleur échangée par les gaz de combustion.

B-4-4-2. Calculer la masse d'eau liquide chauffée par les gaz de combustion.

B-4-5. En refroidissant suffisamment les gaz de combustion dans l'échangeur, on peut liquéfier une partie de l'eau formée lors de la réaction de combustion.

B-4-5-1. Déterminer la température de rosée des gaz de combustion (température pour laquelle la première goutte de liquide apparaît).

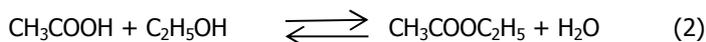
B-4-5-2. Dans le cas où la température de sortie de l'échangeur des gaz de combustion est de 40°C :

a). Calculer le nombre de mole d'eau liquide formée.

b). Calculer la quantité de chaleur échangée par les gaz de combustion au sein de l'échangeur.

## C. ETUDE DE L'EQUILIBRE D'ESTERIFICATION

La formation de l'éthanoate d'éthyle CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> à partir d'acide éthanoïque CH<sub>3</sub>COOH et d'éthanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH met en jeu l'équilibre traduit par l'équation bilan (2) qui se déroule dans un solvant qui ne participe pas à la réaction:



Pour étudier l'équilibre (2) un expérimentateur mélange dans un tube à essai les différents réactifs et il attend plusieurs jours afin que l'équilibre soit établi. Il réalise ensuite un dosage pour obtenir le nombre de moles d'acide éthanoïque présent à l'équilibre ; ce qui lui permet de calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre apparente K.

C-1. Etude du mélange initial.

L'expérimentateur mélange dans le tube à essai V<sub>a</sub> = 2,00 mL d'acide éthanoïque pur, m<sub>b</sub> = 2,25 g d'éthanol pur et V<sub>cat</sub> = 5,00 mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à C<sub>cat</sub> = 1,000 mol.L<sup>-1</sup> qui permet de catalyser la réaction d'estérification.

C-1-1. Donner l'expression littérale et la valeur numérique du nombre de moles (a) d'acide éthanoïque introduit dans le tube.

C-1-2. Donner l'expression littérale et la valeur numérique du nombre de moles (b) d'éthanol introduit dans le tube.

C-1-3. Donner l'expression littérale et la valeur numérique du nombre de moles (c) d'eau introduit dans le tube.

C-2. Etude du mélange à l'équilibre

C-2-1. En appelant x le nombre de moles d'ester formées à l'équilibre, donner l'expression littérale du nombre de moles d'acide éthanoïque, d'éthanol et d'eau présentes à l'équilibre en fonction de x.

C-2-2. Donner l'expression littérale et la valeur numérique du volume (V<sub>T</sub>) de solution contenu dans le tube à l'équilibre. Pour cela on considère que le changement de composition de la solution par rapport à l'état initial n'entraîne pas de modification du volume.

C-3. Dosage du contenu du tube par une solution de soude à C<sub>s</sub> = 1,000 mol.L<sup>-1</sup>.

Pour obtenir le nombre de moles d'acide éthanoïque présentes à l'équilibre, l'expérimentateur verse le contenu du tube dans un bécher et ajoute 50,0 mL d'eau avant de réaliser le dosage par la solution de soude. L'ajout d'eau permet d'obtenir un volume suffisamment grand pour immerger les électrodes qui mesurent le pH. Le dosage est réalisé rapidement de telle sorte que les 50,00 mL d'eau ajoutés n'entraînent pas de déplacement de l'équilibre (2). La courbe pH-métrique obtenue est donnée sur la figure (1).

C-3-1. L'acide chlorhydrique utilisé comme catalyseur est dosé en premier.

C-3-1-1. Ecrire l'équation bilan traduisant la réaction de dosage.

C-3-1-2. Calculer le volume équivalent de solution de soude V<sub>1</sub> nécessaire pour atteindre cette première équivalence.

C-3-2. Après V<sub>1</sub>, la solution de soude versée permet le dosage de l'acide éthanoïque présent à l'équilibre. Pendant ce dosage il n'y a pas déplacement de l'équilibre (2).

C-3-2-1. Ecrire l'équation bilan de la réaction traduisant ce dosage.

C-3-2-2. En déduire l'expression littérale, en fonction notamment de  $V_2$ , et la valeur numérique du nombre de moles d'acide éthanóique présent dans le tube à l'équilibre.

C-3-3. Etude de la première équivalence.

C-3-3-1. Donner l'expression littérale et la valeur numérique de la concentration molaire  $C_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  dans le bécher à la première équivalence.

C-3-3-2. Calculer la valeur du pH à la première équivalence.

C-3-3-3. Quel indicateur coloré peut être utilisé pour détecter cette équivalence ? Justifier votre réponse.

C-3-4. Constante d'équilibre apparente de la réaction d'estérification

C-3-4-1. Déduire de C-3-2-2. La valeur numérique du nombre de moles d'ester, d'éthanol et d'eau présentes à l'équilibre dans le tube.

C-3-4-2. Calculer la valeur numérique de la constante d'équilibre  $K$ .

C-3-4-3. Quels sont les paramètres sur lesquels l'expérimentateur peut agir pour favoriser l'estérification sachant qu'elle est athermique ?

C-4. Pour mesurer le pH d'une solution, on mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence. Le potentiel d'électrode de l'électrode de verre dépend du pH et celui de l'électrode de référence est constant. Une électrode de référence souvent utilisé est obtenue en plongeant un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique où l'activité des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) est constante et égale à 1.

C-4-1. Calculer l'activité des ions  $\text{Ag}^+$  présents dans la solution contenue dans l'électrode de référence.

C-4-2. Ecrire la demi-équation électronique du couple redox fonctionnant à l'électrode de référence.

C-4-3. Donner l'expression littérale du potentiel d'électrode de l'électrode de référence.

C-4-4. Calculer la valeur numérique, à 25 °C, du potentiel d'électrode de l'électrode de référence.

## D. EQUILIBRE DE PRECIPITATION DANS L'EAU

Monsieur KOUAME, technicien au laboratoire de chimie de l'INP-HB reçoit un échantillon d'eau usée en provenance d'un laboratoire de photographie. L'objectif est de vérifier si l'échantillon respecte les normes de rejet dans l'environnement en ce qui concerne les ions chlorures. Dans le protocole de la méthode couramment utilisée dans ledit laboratoire, l'indicateur de fin de réaction est le chromate d'argent  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ . Le technicien demande votre concours afin de comprendre le principe du dosage. Il prélève 50 mL d'une solution de NaCl à 0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , y ajoute 5 mL de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) à 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  et dose l'ensemble avec une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ )

D-1. Calculer au début de la précipitation d' $\text{AgCl}(\text{s})$  la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  (on tiendra compte de la dilution).

D-2. Calculer au début de la précipitation d' $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$  la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  (on tiendra compte de la dilution).

D-3. Calculer le volume de la solution de nitrate d'argent à ajouter à l'équivalence.

D-4. Calculer la concentration des ions  $\text{Cl}^-$  dans la solution si 90% de ceux-ci ont précipité et en déduire celle des ions  $\text{Ag}^+$ . Calculer le produit des concentrations  $[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}]$ . Le chromate d'argent précipite-t-il en ce moment ?

D-5. Calculer la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  quand  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  commence à précipiter, c'est-à-dire à l'équivalence et en déduire celle des ions  $\text{Cl}^-$  (tenir compte de la dilution).

D-6. Calculer le rapport du nombre de moles de  $\text{Cl}^-$  dans la solution quand  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipite au nombre de moles initial.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  peut-il constituer un bon indicateur de fin de la réaction de dosage ?

D-7. Dans l'espoir que la question D-6. ait répondu à ses attentes, Kouamé prélève 10 mL de l'échantillon d'eau usée, y ajoute 5 gouttes de chromates de potassium et dose l'ensemble avec une solution de  $\text{AgNO}_3$  de concentration  $C_0 = 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  placée dans la burette. Il fait quatre essais et trouve à l'équivalence les volumes suivants :  $V_1 = 12,0$  mL ;  $V_2 = 11,9$  mL ;  $V_3 = 12,1$  mL ;  $V_4 = 12,9$  mL ;  $V_5 = 11,3$  mL.

Calculer avec leurs incertitudes, la concentration et le titre pondéral de l'échantillon d'eau usée en chlorure de sodium. Dire si l'eau usée respecte la norme de rejet qui est de 300 mg/L en ion chlorure.

## DONNEES :

### Spécifiques aux parties A et B :

- Masse molaire atomique de l'isotope  $^{12}_6\text{C} = 12,00000$  g.mol $^{-1}$ .

- Masse molaire atomique de l'isotope  $^{13}_6\text{C} = 13,00335$  g.mol $^{-1}$ .

- Numéro atomique de l'oxygène : 8

- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote.

- Capacité calorifique massique à pression constante de l'eau liquide  $C_{\text{peau}} = 4180$  J.kg $^{-1}$ .K $^{-1}$ .

- Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 40 °C :  $L_{V(40^\circ\text{C})} = 43\,340$  J.mol $^{-1}$ .

- L'échangeur de chaleur est isobare ( $P_0 = 1$  bar).

- Tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits ;
- Masse molaire de l'éthanol = 46,07 g.mol<sup>-1</sup>.
- T(K) = θ (°C) + 273,15 ; 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa.
- Pression de vapeur saturante en pascal de l'eau en fonction de sa température T exprimée en Kelvin :  $P_{eau(T)}^{Sat} = \exp(23,1964 - \frac{3816,44}{T-46,13})$

Composés	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H_{298^\circ C}^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )	Capacité calorifique molaire isobare Cp (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Ethanol liquide	- 276 520	110,5
Dioxygène gaz	0	29,5
Diazote gaz	0	29,1
Dioxyde de carbone gaz	- 393 500	38,7
Eau vapeur	- 241 810	37,7

### Spécifiques à la partie C et D :

- Masse molaire atomique (g/mol) : C : 12 ; O : 16 ; H : 1 ; Cl : 35,46 ; Na : 23.
- Masse volumique à 25 °C (g/mL) : acide éthanoïque ρ<sub>a</sub> = 1,042 ; éthanol ρ<sub>b</sub> = 0,786 ; solution de HCl molaire (C<sub>cat</sub> = 1,000 mol L<sup>-1</sup>) ρ<sub>cat</sub> = 1,016.
- Produit ionique de l'eau : K<sub>e</sub> = 10<sup>-14</sup>.
- Constante d'acidité du couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> : K<sub>a</sub> = 10<sup>-4,75</sup>.
- CH<sub>3</sub>COOH et CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> n'ont pas de propriété acido-basique dans l'eau.
- L'activité des espèces en solution aqueuse intervenant dans les réactions acido-basiques sera assimilée à leur concentration exprimée en mole.L<sup>-1</sup>.
- On considérera que les mélanges se comportent comme des solutions idéales et qu'il y a donc additivité des volumes.
- Dans le tube à essai comme dans le bécher, il n'y a qu'une seule phase.
- Indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Intervalle de virage (pH)	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique
Jaune de méthyl	1,2 – 2,8	Violet	Jaune
Hélianthine	3,1 – 4,4	Rouge	Jaune orangé
Bleu de bromophénol	3,0 – 4,6	Jaune	Bleu
Vert de bromocrésol	3,8 – 5,4	Jaune	Bleu
Rouge de méthyl	4,2 – 6,2	Rouge	Jaune
Bleu de bromothymol	6,0 – 7,6	Jaune	Bleu
Phénolphtaléine	8,0 – 9,9	Incolore	Rouge

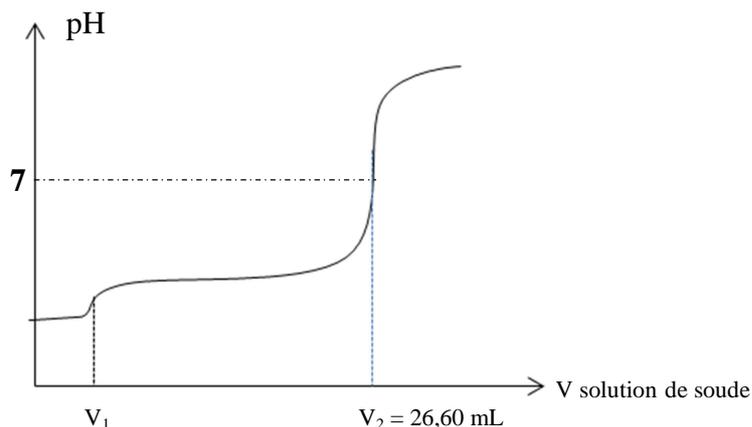
- le chlorure d'argent est un sel peu soluble dans l'eau : K<sub>s</sub> = 10<sup>-9,50</sup>.
- E°<sub>Ag+/Ag</sub> = 0,800 V
- F = 96 484 C.mol<sup>-1</sup>.
- Constante des gaz parfaits R = 8,3145 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.
- T(K) = θ(°C) + 273,15.
- Incertitudes :

Solution de titre connu :  $\frac{\Delta C}{C} = 0,5 \%$ .

Volumes mesurés à la burette :  $\Delta V = 0,1 \text{ mL}$ .

Volumes mesurés à la pipette :  $\frac{\Delta V}{V} = 0,2 \%$ .

Volumes mesurés à la fiole jaugée :  $\frac{\Delta V}{V} = 0,1 \%$ .



- Figure 1 : Courbe de dosage par la soude du contenu du tube dilué avec 50 mL d'eau.

FIN DE L'ENONCE