

1. Session 2023 – Jour2 – Réunion – Analyse d'un sol

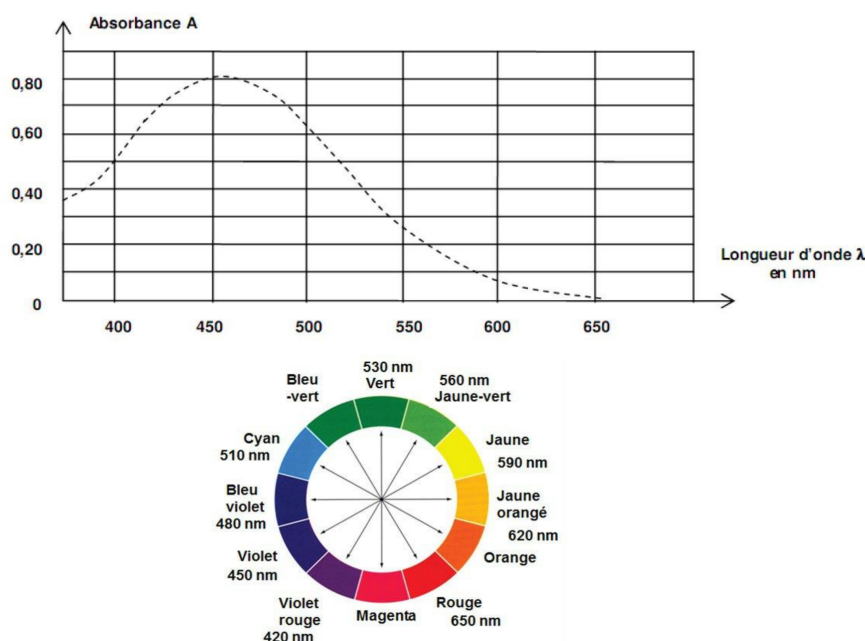
De nombreux éléments minéraux, tel le fer, et l'azote sont indispensables pour permettre aux végétaux de synthétiser la chlorophylle. Si ces éléments sont déficitaires dans le sol, la concentration en chlorophylle sera moindre et la couleur des végétaux moins verte. Ainsi, lorsqu'un sol est en carence de fer, les feuilles se décolorent et deviennent jaunes : c'est ce qu'on appelle la chlorose ferrique.

PARTIE A : Étude de la réaction mise en jeu

En présence d'ions thiocyanate $\text{SCN}^-(\text{aq})$ incolores les ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ forment des ions thiocyanatofer (III) $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ colorés en solution aqueuse.

Données :

- Masse molaire du fer : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Spectre d'absorption des ions thiocyanatofer (III) $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$ en solution aqueuse :



- Équation de la réaction modélisant la transformation qui se produit lors du test de détection :

$$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$$
- Constante d'équilibre K associée à cette réaction à 25°C : $K = 130$.

A.1. Déterminer, en justifiant, la couleur d'une solution contenant des ions thiocyanatofer (III) $[\text{FeSCN}]^{2+}(\text{aq})$.

On dissout une quantité de matière $n_1 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et une quantité de matière $n_2 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'ions thiocyanate $\text{SCN}^-(\text{aq})$ dans un volume $V = 500,0 \text{ mL}$ d'eau.

A.2.1. Exprimer puis calculer le quotient réactionnel initial $Q_{r,0}$.

A.2.2. En déduire le sens d'évolution spontanée de la transformation.

2. Session 2023 – Jour1 – Asie Pacifique – Ions salicylate d'une crème

L'ion salicylate a pour formule chimique $C_6H_4OHCOO^-$. Il s'agit d'une espèce chimique que l'on retrouve dans certains médicaments utilisés pour traiter l'acné.

L'étiquette d'un flacon commercial de crème contenant des ions salicylate porte l'indication :

« Ion salicylate formulé à 1000 mg pour 100 g de crème ».

Cela correspond à un pourcentage massique $w_{ref} = 1,00 \%$.

Le but de cet exercice est de contrôler cette indication d'une teneur massique de 1,00 % fournie par le fabricant.

Pour simplifier, on notera HL^- l'ion salicylate dans tout l'exercice.

Données

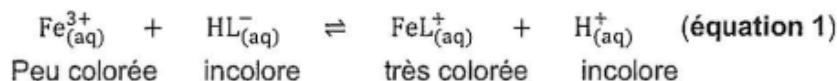
- Masse volumique de la crème : $\rho(\text{crème}) = 860 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- L'ion salicylate en solution aqueuse est obtenu par dissolution du salicylate de sodium solide NaHL dans l'eau.
- Masse molaire du salicylate de sodium : $M(\text{NaHL}) = 160,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Masse molaire de l'ion salicylate HL^- : $M(HL^-) = 137,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Concentration standard : $c^\circ = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'ion salicylate absorbe dans le domaine des ultraviolets et ne peut donc pas être détecté par un spectrophotomètre fonctionnant dans le visible. Mais, lorsqu'il réagit avec des ions Fe^{3+} , l'ion salicylate HL^- forme une espèce colorée qu'il est possible de doser à l'aide du spectrophotomètre.

Dans la **partie A**, on cherche à vérifier que la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^- en solution aqueuse est totale.

Partie A - Etude de la réaction entre l'ion Fe^{3+} et l'ion HL^-

L'équation de cette réaction est :



On note $K = 10^{2,9}$ la constante d'équilibre de cette réaction à la température de 25 °C.

On prépare une solution aqueuse S_{fer} contenant des ions Fe^{3+} en solution aqueuse de concentration $C_{fer} = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} = [Fe^{3+}]$. Cette solution est de plus une solution tampon dont la valeur du pH est $pH = 3,0$.

On dispose d'une solution aqueuse « mère » S_0 de salicylate de sodium (Na^+ , HL^-) de concentration $C_0 = 100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

À partir de la solution S_0 , on prépare une solution diluée S_1 de concentration $C_1 = 10,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Déterminer la masse m de salicylate de sodium NaHL solide qu'il a fallu peser pour préparer un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ de la solution S_0 de concentration C_0 .
2. Identifier dans la liste ci-dessous la verrerie à utiliser pour préparer $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 à partir de la solution mère S_0 . Justifier à l'aide d'un calcul.

Verrerie à disposition :

- fioles jaugées de 10,0 mL et 50,0 mL
- pipettes jaugées de 2,0 mL ; 5,0 mL ; 10,0 mL et 20,0 mL

Le milieu réactionnel est obtenu en mélangeant dans un bécher :

- un volume $V_{fer} = 10,0$ mL de la solution S_{fer} tamponnée de concentration C_{fer} ;
- un volume $V = 0,100$ mL de la solution diluée S_1 de concentration C_1 .

- Après avoir rappelé les propriétés d'une solution tampon, justifier que la valeur du pH du milieu réactionnel ne varie pas.
- Compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction **en annexe page 13/13 à rendre avec la copie**. On note x_{eq} l'avancement à l'état d'équilibre, exprimé en mol.
- Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, la constante d'équilibre K de cette réaction peut se mettre sous la forme :
$$K = \frac{x_{eq} \times [H^+] \times (V + V_{fer})}{(C_{fer} \times V_{fer} - x_{eq}) \times (C_1 \times V - x_{eq})}$$

L'application numérique conduit à l'égalité suivante (qui n'est pas à démontrer) :

$$K = 10^{2,9} = \frac{x_{eq} \times 1,01 \times 10^{-5}}{(1,00 \times 10^{-6} - x_{eq}) \times (1,0 \times 10^{-4} - x_{eq})}$$

Mathématiquement, cette équation en x_{eq} admet deux solutions que l'on peut écrire :

$$x_1 = 9,999 \times 10^{-7} \text{ mol et } x_2 = 9,999 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

- Indiquer pourquoi il convient de ne retenir que la valeur x_1 et déduire de cette valeur que la réaction peut être considérée comme totale.

Tableau d'avancement en quantité de matière du milieu réactionnel (réaction **d'équation 1**).

On note x_{eq} l'avancement à l'état d'équilibre, en mol.

Équation	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$HL^{-}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$FeL^{+}_{(aq)}$	+	$H^{+}_{(aq)}$
État initial	$C_{fer} \times V_{fer}$		$C_1 \times V$		0		$n(H^+)$
État équilibre							constante

3. Session 2021 – Jour2 – Métropole – Pile au laboratoire

Chaque année en France, 1,3 milliard de piles sont vendues dans le commerce. Petits réservoirs d'énergie, elles constituent des objets indispensables au quotidien. L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement d'une pile réalisée au laboratoire et de comparer sa capacité électrique à celle d'une pile AA vendue dans le commerce, photographiée ci-contre.

Données :

- masses molaires :

espèce chimique	Al	$Al_2(SO_4)_3$
masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$	27,0	342,15

- couples oxydants-réducteurs : $(Cu^{2+}_{(aq)} / Cu(s))$ et $(Al^{3+}_{(aq)} / Al(s))$;
- charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C ;
- constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹ ;
- 1 mAh = 3,60 C.



Photographie de piles AA de capacité 2800 mAh

Pour réaliser la pile étudiée, deux solutions aqueuses sont préparées : une de sulfate d'aluminium notée S, et une de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$), notée S', toutes les deux sont à la concentration en soluté apporté de $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le sulfate d'aluminium est un solide de formule $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s})$, disponible sous forme de poudre.

1. Rédiger le protocole expérimental précis à mettre en œuvre pour préparer 50,0 mL de la solution S à partir du sulfate d'aluminium en poudre.
2. Calculer les concentrations en quantité de matière en ions aluminium $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ et en ion sulfate $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ dans la solution S.

La pile est assemblée selon le schéma de la figure 1 représenté ci-dessous :

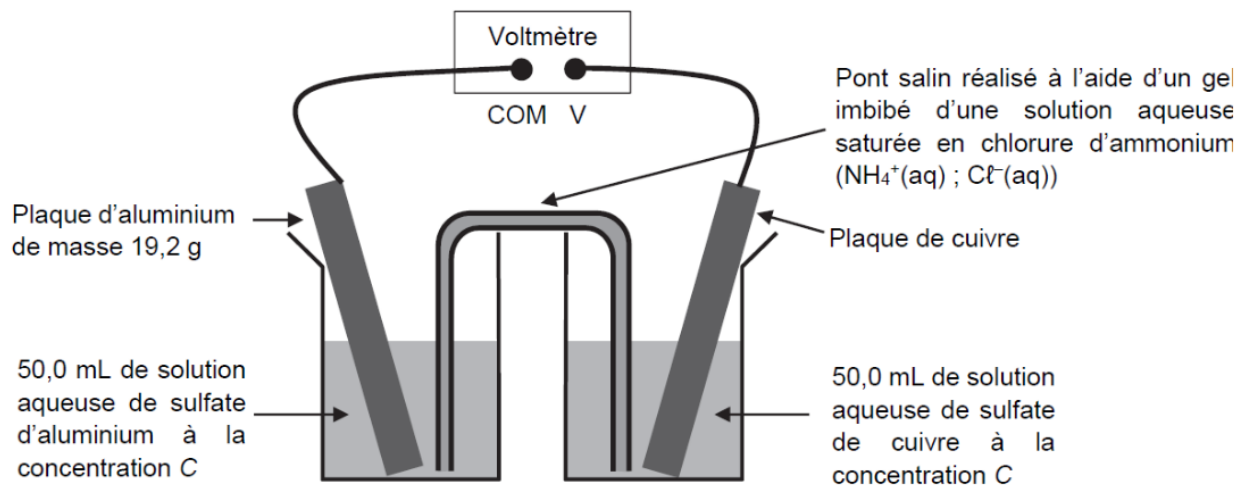
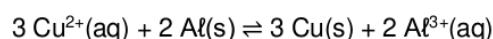


Figure 1. Schéma de la constitution de la pile

Pour déterminer la polarité de la pile ainsi constituée, un voltmètre est relié aux deux plaques métalliques. La borne COM du voltmètre est reliée à la plaque d'aluminium. Dans ces conditions, la tension mesurée aux bornes de la pile vaut $U = 0,92 \text{ V}$.

3. Déterminer le pôle positif de la pile à l'aide du montage expérimental de la figure 1. Dans la suite de l'étude, le voltmètre est retiré puis est remplacé par un conducteur ohmique de résistance R .
4. Compléter le schéma fourni **EN ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** en y indiquant la polarité de la pile, le sens du courant électrique et le sens de circulation des porteurs de charge dans la pile et à l'extérieur de la pile lors de son fonctionnement.
5. Établir les équations modélisant les réactions aux électrodes lors du fonctionnement de la pile. En déduire que l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de la pile s'écrit :



La constante d'équilibre K associée à cette réaction a pour valeur $K \approx 10^{200}$, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Montrer que la valeur initiale du quotient de réaction du système vaut $Q_r = 40$. Conclure quant à l'évolution du système.
7. Capacité électrique de la pile.
 - 7.1. Déterminer quel est le réactif limitant.
 - 7.2. Déterminer la capacité électrique Q de la pile du laboratoire, puis la comparer aux piles commerciales de type « AA ».
8. Identifier un paramètre de la composition de la pile de laboratoire qu'il faudrait faire évoluer pour augmenter la capacité électrique de la pile, en précisant comment ce paramètre doit évoluer. Justifier.

Les piles « zinc-air » de type p675 sont utilisées pour alimenter des appareils auditifs. On cherche à déterminer leur autonomie. Pour cela on réalise une expérience de décharge d'une pile « zinc-air » du commerce dans un circuit comportant une résistance $R = 15 \Omega$. On enregistre la valeur de la tension U aux bornes de cette résistance en fonction du temps (figure 2).

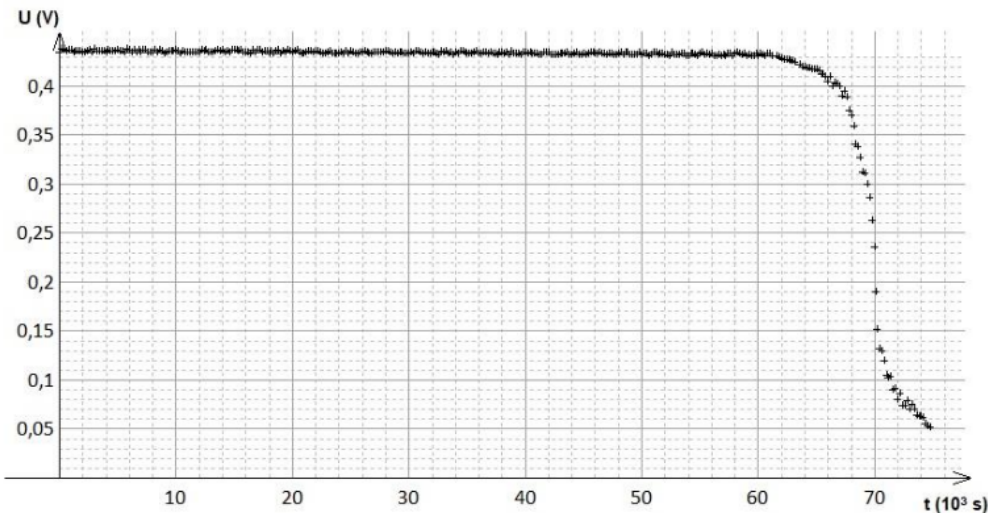


Figure 2. Évolution temporelle de la tension aux bornes de la pile ou de la résistance $R = 15 \Omega$.

4. Identifier, parmi les 3 propositions ci-dessous, celle qui donne une définition correcte de la capacité électrique d'une pile, puis vérifier la validité de la valeur indiquée grâce à une estimation effectuée à partir des résultats expérimentaux.

Proposition 1	La capacité électrique d'une pile correspond à la charge électrique totale qu'elle peut fournir lors de sa décharge. Dans le cas de la pile « zinc-air » étudiée expérimentalement on peut estimer sa valeur à $Q = 2,0 \times 10^3 \text{ C}$.
Proposition 2	La capacité électrique d'une pile correspond à la tension qu'elle peut fournir pendant la décharge. Dans le cas de la pile « zinc-air » étudiée expérimentalement on peut estimer sa valeur à $U = 0,43 \text{ V}$.
Proposition 3	La capacité électrique d'une pile correspond à l'énergie électrique qu'elle peut fournir au cours de sa décharge. Dans le cas de la pile « zinc-air » étudiée expérimentalement on peut estimer sa valeur à $W_{\text{él}} = 8,6 \times 10^2 \text{ J}$.

5. En déduire une estimation de l'autonomie (durée de fonctionnement) d'une prothèse auditive alimentée par une telle pile, sachant que le courant circulant dans l'appareil a une intensité de 8 mA. Commenter.

5. Session 2022 – Jour2 – Métropole – Piles historiques

Le physicien italien Alessandro Volta a créé la première pile en 1799 ; elle était formée d'un empilement de disques métalliques. Quarante ans plus tard, le chimiste anglais John Daniell propose un nouveau type de pile permettant de pallier certains défauts de la pile Volta. L'objectif de cet exercice est d'étudier le fonctionnement de ces deux piles.

1. Étude de la pile Volta

Une pile Volta est réalisée en empilant successivement des « cellules élémentaires » (Figure 1). Chaque cellule élémentaire est constituée d'une rondelle de cuivre, d'une rondelle de matériau absorbant imbibé de solution aqueuse contenant des ions et d'une rondelle de zinc (Figure 2).



Figure 1. Photographie d'une pile Volta
Source : Wikipédia

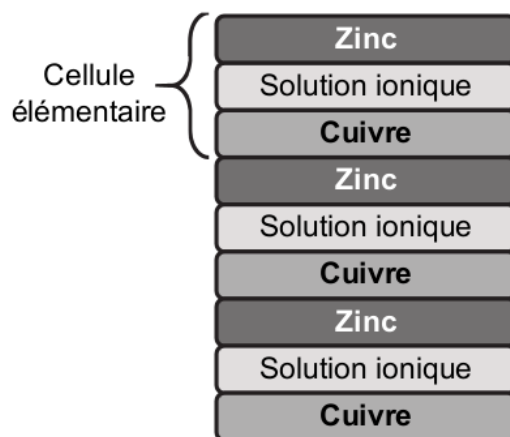


Figure 2. Schéma simplifié en coupe d'une pile de Volta

Donnée :

- couples oxydant / réducteur mis en jeu dans la pile Volta : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) / \text{Zn}(\text{s})$, $\text{H}^{+}(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$.

Au laboratoire, on réalise une cellule élémentaire avec une rondelle de cuivre, une rondelle de feutre (sorte de tissu épais) imbibée d'une solution d'eau salée (les cations seront par la suite notés \oplus et les anions \ominus) et une rondelle de zinc. Lorsque la cellule est reliée à un conducteur ohmique de résistance d'une dizaine d'ohms, on observe un dégagement gazeux. Pour la suite, on considère que le cuivre est inerte, c'est-à-dire qu'il ne subit pas de transformation chimique.

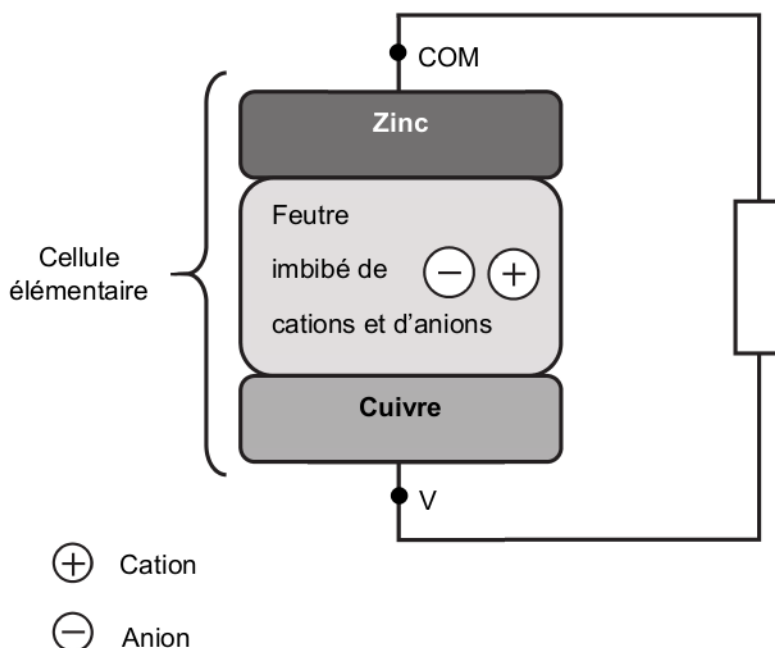
Q1. Justifier que l'équation modélisant la transformation chimique ayant lieu lorsque la cellule débite s'écrit :



Q2. En déduire quelle électrode, parmi celle en zinc et celle en cuivre, joue le rôle de cathode. Justifier.

Q3. Compléter le schéma **EN ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE** en indiquant les pôles de la cellule, le mouvement des électrons, le mouvement des cations \oplus et des anions \ominus dans la rondelle de feutre et le sens conventionnel du courant d'intensité I .

ANNEXE :



On mesure la tension U aux bornes de cette cellule élémentaire en reliant la borne « V » du voltmètre à l'électrode de cuivre et la borne « COM » à l'électrode de zinc. On lit $U = 0,82$ V.

Q4. Justifier la cohérence du signe de cette mesure avec les réponses données précédemment.

2. La pile Daniell

Le gaz qui se forme lors de l'utilisation de la pile Volta empêche la production d'un courant constant au cours du temps, nécessaire pour l'alimentation de certains appareils électriques, comme le télégraphe. Progressivement, la pile Daniell remplace les piles basées sur le principe de Volta. Elles peuvent être associées en série pour augmenter la tension globale délivrée.



Figure 5. Photographie d'une batterie de piles Daniell

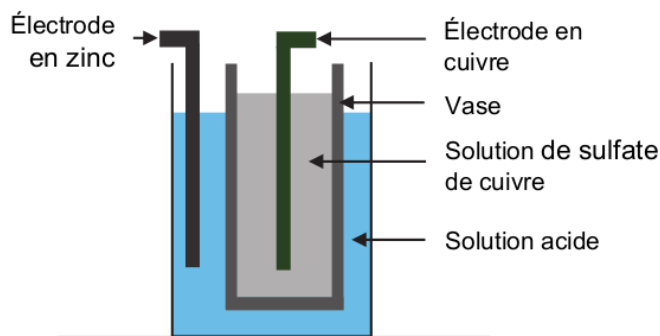
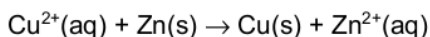


Figure 6. Schéma en coupe d'une pile Daniell

On peut schématiser une pile Daniell de la manière suivante :

- une électrode en cuivre plonge dans un volume $V = 100$ mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$) de concentration $C = 0,100$ mol·L⁻¹, cette solution étant elle-même contenue dans un vase poreux ;
- le vase poreux joue le rôle de pont salin ;
- le vase poreux plonge dans un béccher contenant une solution acide et une électrode de zinc de masse d'environ $m \approx 100$ g.

L'équation modélisant la transformation chimique ayant lieu lorsque la pile Daniell débite un courant est :



Données :

- masse molaire du sulfate de cuivre CuSO_4 : 159,6 g·mol⁻¹ ;
- masse molaire du zinc Zn : 65,4 g·mol⁻¹ ;
- charge électrique d'une mole d'électrons : $9,65 \times 10^4$ C.

Q7. Montrer que l'ion Cu^{2+} est le réactif limitant dans la transformation considérée.

Q8. En supposant que la pile soit destinée à l'alimentation d'un appareil nécessitant un courant électrique d'intensité 20 mA, déterminer la valeur de la durée maximale de fonctionnement de la pile.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

6. Session 2021 – Jour1 – Centres étrangers – Préparation d'une bière

Depuis l'antiquité, les bières sont produites selon le même procédé à partir de quatre constituants : l'eau, le malt, le houblon et les levures. L'origine des ingrédients et les différentes étapes de transformation vont apporter à la bière sa couleur, sa saveur ou encore son amertume.

Entre 250 et 300 espèces chimiques présentes dans la bière proviennent des huiles essentielles du houblon, parmi lesquelles plus de 60 esters différents dont les plus importants sont l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isoamyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de phényle, l'hexanoate d'éthyle et le caprylate d'éthyle.

Afin d'intensifier la saveur fruitée d'une bière, on peut rajouter, en fin de fabrication, un ester dont la réaction de synthèse va être étudiée dans un premier temps (**partie 1**). La qualité de l'eau utilisée étant très importante dans la fabrication de la bière, l'analyse d'une eau de brassage sera effectuée dans un second temps (**partie 2**).

Partie 2 – Étude de l'eau de brassage d'une bière brune

La composition de l'eau utilisée pour la fabrication d'une bière a une influence sur sa saveur ou sa couleur. Dans le cas de la bière brune, l'eau utilisée doit contenir, entre autres, des ions chlorure à une concentration massique comprise entre 100 et 200 mg · L⁻¹.

Dans cette partie, on souhaite savoir si une eau de source peut convenir au brassage d'une bière. À cette fin, les ions chlorure présents dans cette eau de source sont titrés par une solution de nitrate d'argent. Le titrage est suivi par conductimétrie.

Données :

- Conductivités molaires ioniques à 25°C :

ions	ion nitrate NO ₃ ⁻	ion chlorure Cl ⁻	ion argent Ag ⁺	ion sodium Na ⁺
λ (mS · m ² · mol ⁻¹)	7,1	7,7	6,2	5,0

- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

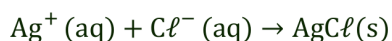
Étude de la réaction support du titrage

Pour que la réaction entre les ions argent et les ions chlorure soit adaptée pour réaliser le titrage, il faut que la transformation associée soit rapide et totale. On souhaite s'assurer qu'elle respecte ces conditions.

Pour cela, on mélange, dans un tube à essai :

- un volume $V_1 = 2,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de chlorure de sodium (Na⁺ (aq), Cl⁻ (aq)) de concentration $C_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- et un volume $V_2 = 2,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de nitrate d'argent (Ag⁺ (aq), NO₃⁻ (aq)) de concentration $C_2 = 4,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On observe la formation immédiate d'un précipité blanc, solide identifié comme étant du chlorure d'argent. L'équation de la réaction modélisant cette transformation est :



La valeur de la constante d'équilibre de cette réaction à 25°C est $K = 6,4 \times 10^9$.

9. Montrer qu'à l'équilibre du système chimique, l'avancement à l'équilibre x_{eq} peut être déterminé par la résolution de l'équation :

$$\frac{(V_1 + V_2)^2 (C^0)^2}{(V_1 C_1 - x_{eq})(V_2 C_2 - x_{eq})} = K \quad \text{avec} \quad C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette équation du second degré en x_{eq} admet deux solutions dont les valeurs arrondies sont :

$$x_1 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{et} \quad x_2 = 8,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Indiquer la solution qui peut être retenue pour ce système chimique.

10. Discuter si cette transformation est adaptée au titrage des ions chlorure.