

1. Session 2025 – Métropole

L'alliage utilisé pour la conception des tuyaux d'orgue est uniquement constitué des éléments plomb Pb et étain Sn. Pour préserver ses qualités mécaniques, l'alliage ne doit pas dépasser 50 % en masse de plomb.

On cherche à déterminer le pourcentage en masse de plomb des tuyaux de l'orgue. Pour cela, un échantillon de l'alliage issu du tuyau est traité afin d'en extraire les ions plomb (II) Pb^{2+} par précipitation sélective. Leur masse est ensuite déterminée par titrage.

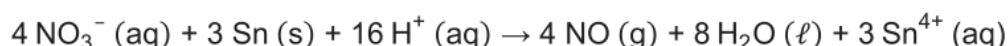
Première étape : dissolution de l'alliage

Le protocole de traitement de l'alliage est présenté dans le document 5.

Document 5 – Protocole de traitement de l'alliage étain-plomb (Sn-Pb)

- Dans un erlenmeyer de 500 mL, introduire 0,300 g de l'alliage.
- Sous hotte, ajouter 300 mL de solution d'acide nitrique (H^+ (aq) ; NO_3^- (aq)) concentrée.
- Sous hotte, porter le mélange à ébullition pendant 5 min puis laisser refroidir.

Lors de l'introduction de l'alliage étain-plomb dans l'acide nitrique (H^+ (aq) + NO_3^- (aq)), il se produit une transformation de l'étain Sn, modélisée par la réaction d'oxydoréduction d'équation :



Q20. Écrire les équations de demi-réaction permettant d'aboutir à l'équation de réaction précédente.

Données : échelle des potentiels standards E° à 25 °C

		E° (V)
NO_3^- (aq)	NO (g)	+ 0,96 V
Sn^{4+} (aq)	Sn^{2+} (aq)	+ 0,15 V
Sn^{4+} (aq)	Sn (aq)	+ 0,05 V
Pb^{2+} (aq)	Pb (aq)	- 0,13 V

Q21. Justifier à l'aide des données que les ions nitrate NO_3^- peuvent réagir aussi avec le plomb Pb pour donner l'ion Pb^{2+} .

On se propose d'étudier le fonctionnement de l'électrolyseur et de la pile à combustible afin de déterminer si la quantité de dihydrogène stockée peut suffire pour alimenter en électricité tous les appareils pendant la durée d'ouverture du refuge, en cas de panne des panneaux photovoltaïques.

Données :

- couples oxydant-réducteur :
 $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$
 $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$;
- masse molaire du dihydrogène : $M(\text{H}_2) = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- information sur les réservoirs de dihydrogène gazeux :
masse maximale totale de H_2 stocké : 4,6 kg ;
- charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
- constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Q1- Indiquer, dans le cas d'une électrolyse, si la transformation chimique mise en jeu est spontanée ou forcée.

Q2- Nommer la forme d'énergie reçue par l'électrolyseur.

Le **DOCUMENT-RÉPONSE DR1** présente le schéma de fonctionnement de l'électrolyseur.

On note **électrode (1)**, l'électrode où est produit le dihydrogène et **électrode (2)**, l'électrode où est produit le dioxygène.

On donne l'équation de la réaction électrochimique modélisant la transformation chimique qui a lieu à **l'électrode (1)** :



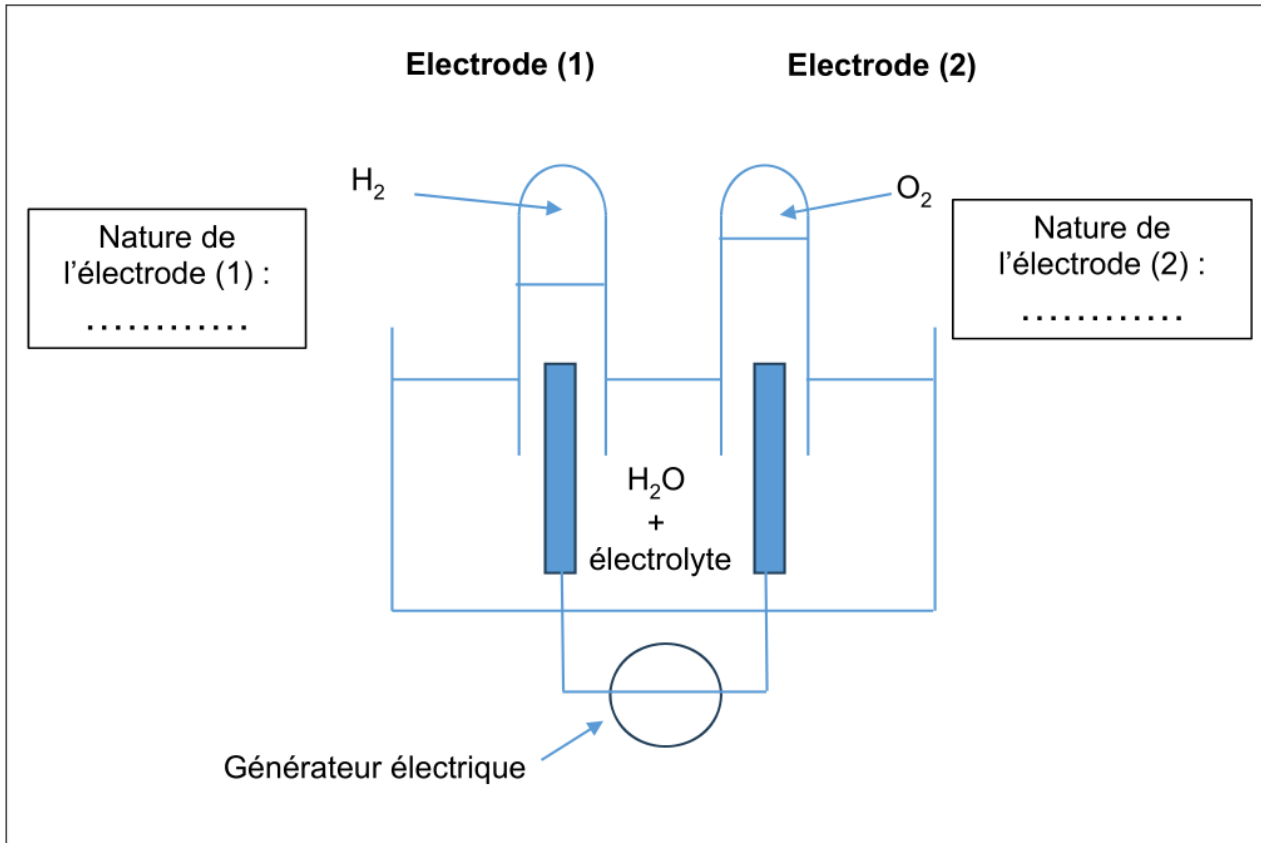
Q3- Indiquer si **l'électrode (1)**, où est produit le dihydrogène, est le lieu d'une oxydation ou d'une réduction. Justifier la réponse.

Q4- Écrire l'équation de la réaction électrochimique modélisant la transformation chimique qui a lieu à **l'électrode (2)**.

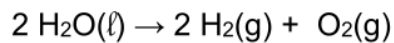
Q5- Compléter le schéma de fonctionnement de l'électrolyseur sur le **DOCUMENT-RÉPONSE DR1 à rendre avec la copie** en indiquant clairement :

- la nature de chaque électrode (anode ou cathode),
- le sens de déplacement des électrons e^- ,
- le sens du courant I ,
- les bornes + et - du générateur électrique.

DOCUMENT-RÉPONSE DR1



Q6- Montrer que l'équation de la réaction modélisant le fonctionnement de l'électrolyseur est :



Q7- Montrer que la quantité de matière maximale de dihydrogène stocké dans les réservoirs est proche de : $2,3 \times 10^3$ mol.

On s'intéresse maintenant à la pile à combustible alimentée par le dihydrogène stocké dans les réservoirs.

L'intensité du courant débitée par la pile à combustible pour faire fonctionner l'ensemble des appareils électriques vaut 12 A.

Q8- Exprimer la durée de fonctionnement de la pile si elle consomme la totalité du dihydrogène stocké dans les réservoirs. Calculer sa valeur.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter sa démarche. Toute démarche, même non aboutie, sera valorisée.

La saison d'ouverture du refuge va de début février à fin octobre.

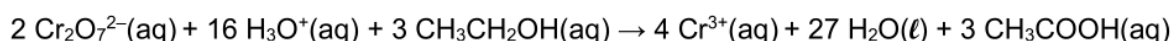
Q9- Conclure sur la capacité de stockage est suffisante pour palier un éventuel problème de fonctionnement des panneaux photovoltaïques, pendant cette durée.

L'éthanol réagit avec les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en milieu acide, mais cette transformation, quoique totale, est lente : elle ne peut donc pas être le support d'un titrage.

On réalise alors un dosage en retour de l'éthanol présent dans le distillat, selon les deux étapes suivantes.

Étape 1 : les ions dichromate sont introduits en excès dans un volume donné de la solution S_1 pour transformer tout l'éthanol présent en acide éthanoïque et on laisse le temps nécessaire à la transformation de s'effectuer.

L'équation chimique de la réaction est :



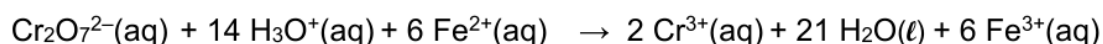
Protocole expérimental de l'étape 1 :

- dans un erlenmeyer, on mélange un volume $V_1 = 10,0$ mL de la solution S_1 (distillat dilué), un volume $V_2 = 10,0$ mL d'une solution de dichromate de potassium ($2\text{K}^+ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration en quantité de matière $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et environ 5 mL d'acide sulfurique concentré ;
- on bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes ;
- on obtient alors une solution verdâtre.

2. Montrer que la relation entre la quantité de matière n_1 d'éthanol oxydé et la quantité de matière d'ions dichromate restant $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}}$ à la fin de l'étape 1 est :

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}} = C_2 \times V_2 - \frac{2}{3} n_1$$

Étape 2 : on réalise le dosage par titrage des ions dichromate restant dans l'erlenmeyer, par les ions Fe^{2+} apportés par une solution acidifiée de sel de Mohr. L'équation de la réaction support du titrage est :



La solution de sel de Mohr a une concentration en quantité de matière $C_3 = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions Fe^{2+} . L'équivalence est repérée à l'aide d'un indicateur de fin de réaction. Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_E = 11,8$ mL.

3. Réaliser un schéma légendé du montage permettant d'effectuer le titrage.
4. Définir l'équivalence d'un titrage.
5. Écrire, à partir de l'équation de l'étape 2, la relation qui existe à l'équivalence entre les quantités de matière d'ions dichromate et d'ions Fe^{2+} versés, notés $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{restant}}$ et $n(\text{Fe}^{2+})$.
6. Montrer que la quantité de matière n_1 d'éthanol présente dans 10,0 mL de solution S_1 s'exprime par la relation suivante :

$$n_1 = \frac{3}{2} C_2 \times V_2 - \frac{1}{4} C_3 \times V_E$$

7. Calculer la valeur numérique de n_1 .
8. En déduire la valeur de la concentration en quantité de matière C_1 en éthanol de la solution diluée S_1 .
9. Calculer la valeur de la concentration en quantité de matière C en éthanol dans le moût fermenté, appelé solution S .
10. Comparer l'ordre de grandeur de la valeur de C trouvée avec celle donnée en introduction de la partie A.
11. Identifier deux sources d'erreur dans la mesure de C .

4. Session 2023 – La Réunion

1. Synthèse industrielle de l'acide benzoïque

Dans l'industrie, l'acide benzoïque peut être préparé à chaud ($T = 150\text{ °C}$) et sous pression ($P = 2,5\text{ bar}$) par oxydation du toluène de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ avec le dioxygène en présence d'un catalyseur : le pentoxyde de vanadium V_2O_5 .

On donne les couples oxydant / réducteur suivants : $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$
 $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

- Q1. Définir une réaction d'oxydation.
- Q2. Écrire les équations de demi-réaction électronique pour chaque couple redox.
- Q3. Vérifier que l'équation de réaction modélisant la transformation chimique du toluène en acide benzoïque lors de la synthèse industrielle peut s'écrire :

$$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Q4. Expliquer le rôle d'un catalyseur.

5. Session 2023 – Polynésie

Partie 1 : du jus de pomme au calvados (10 points)

Détermination du type de cidre :

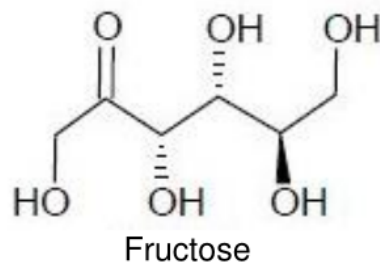
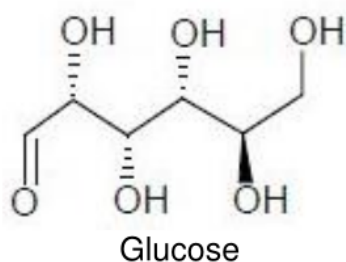
Les sucres du moût

La fabrication du cidre commence par le broyage et le pressurage de pommes permettant d'obtenir un jus appelé moût. Ce moût contient une forte quantité de sucres dont les deux principaux sont le glucose et le fructose.

La concentration en masse totale de sucre dans ce jus est de $107\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les molécules de glucose et de fructose

Leur formule brute est identique : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.



1.1. Entourer les groupes caractéristiques présents dans la molécule de glucose **sur le document réponse en page 15/16, à rendre avec la copie** et donner les noms des fonctions chimiques correspondantes.

1.2. Citer un réactif utilisé pour identifier le groupe fonctionnel -CHO du glucose.

L'éthanol formé par fermentation

Le jus de pomme subit la fermentation alcoolique qui conduit à la formation d'éthanol de formule brute C_2H_6O et de dioxyde de carbone.

Il existe différents types de cidre en fonction de la teneur en sucre.

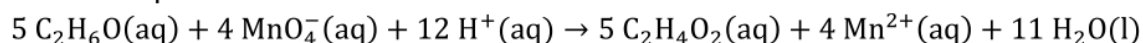
Pour déterminer le caractère brut, demi-sec ou doux du cidre, on réalise un dosage indirect de l'éthanol qu'il contient. On désigne par C_0 la concentration en quantité de matière en éthanol dans le cidre.

Étape 1 : oxydation de l'éthanol par les ions permanganate en milieu acide

Dans un erlenmeyer :

- Introduire un volume $V_0 = 10,0$ mL de cidre.
- Ajouter un volume $V_1 = 150,0$ mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium ($K^+(aq) + MnO_4^-(aq)$) de concentration en quantité de matière $C_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Les ions permanganate et les ions H^+ sont ainsi introduits en excès.
- Laisser le temps nécessaire à la transformation de s'effectuer.

L'équation de la réaction s'écrit :

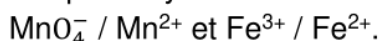


Étape 2 : dosage des ions permanganate en excès

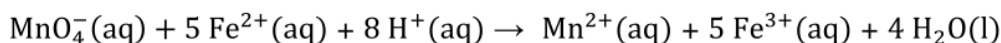
On réalise ensuite le dosage des ions permanganate restants par une solution contenant des ions Fe^{2+} à la concentration en quantité de matière $C_2 = 7,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Données :

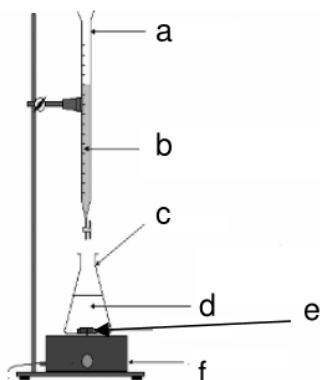
Couples oxydant-réducteur mis en jeu lors du dosage de l'étape 2 :



1.3. Montrer que l'équation de la réaction support du titrage entre les ions permanganate MnO_4^- et les ions Fe^{2+} de l'étape 2 est :



Le schéma du dispositif de titrage est donné ci-dessous.



1.4. Sur la copie, associer les lettres a, b, c, d, e et f, au nom du matériel et des solutions correspondantes.

Le volume de solution aqueuse d'ions Fe^{2+} versé à l'équivalence vaut $V_E = 13,8 \text{ mL}$. On fera l'approximation que la seule espèce colorée en solution est l'ion permanganate.

1.5. Indiquer comment on repère précisément l'équivalence de ce titrage.

1.6. Définir l'équivalence d'un titrage.

1.7. Montrer que la quantité de matière d'ions permanganate restante à la fin de l'étape 1 vaut $n(\text{MnO}_4^-)_{\text{restant}} = 1,93 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

On en déduit que la quantité de matière d'éthanol contenue dans l'échantillon de cidre de volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ vaut $n_0 = 6,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

1.8. Calculer la concentration C_0 en quantité de matière en éthanol dans le cidre analysé.

1.9. En déduire la concentration en masse C_m de l'éthanol dans le cidre sachant que la masse molaire de l'éthanol est $M_{\text{eth}} = 46,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.10. Montrer que la masse d'éthanol présente dans 100 mL de ce cidre vaut 3,20 g.

Le degré alcoolique d'un cidre (exprimé en % volumique) correspond au volume d'éthanol (en mL) contenu dans 100 mL de cidre.

On donne la masse volumique de l'éthanol : $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

1.11. Déterminer le degré alcoolique d_{cidre} du cidre étudié.

Nature du cidre	Moût	Cidre doux	Cidre demi-sec	Cidre brut
Concentration en sucre ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	> 85	> 42	28 – 42	< 28
Degré d'alcool (% vol)	Négligeable	< 3	3 - 4,5	Environ 5

D'après www.quechoisir.org

1.12. En utilisant le document ci-dessus, préciser si le cidre est brut, demi-sec ou doux.