

Concours du Vendredi 3 Avril 2009

EPREUVE DE CHIMIE

2 exercices obligatoires – Durée : 30 minutes – Noté sur 20 – Calculatrice interdite.

EXERCICE 1 (10 points) : Transformations inversibles

1. On relie par un pont ionique les solutions de deux demi-piles constituées par les couples : Cu^{2+}/Cu et Ni^{2+}/Ni . On considère la transformation modélisée par l'équation : $\text{Ni}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(aq)} = \text{Ni}^{2+}_{(aq)} + \text{Cu}_{(s)}$ de constante d'équilibre $K = 2.10^{19}$. Les solutions utilisées ont toutes les deux une concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions Cu^{2+} et Ni^{2+} et un volume de 200 mL dans chaque compartiment.
- Exprimer puis calculer le quotient de réaction initial noté $Q_{r,i}$ relatif à l'équation écrite précédemment.
 - Dans quel sens le système va-t-il évoluer si on relie les plaques métalliques par un conducteur ohmique ? Justifier.
 - On fait débiter, par la pile ainsi obtenue, un courant d'intensité $I = 20 \text{ mA}$ pendant 10 heures. Quel est l'avancement de la réaction au bout de cette durée ?
 - Calculer les concentrations $[\text{Cu}^{2+}]$ et $[\text{Ni}^{2+}]$ dans chaque demi-pile à la fin de l'expérience.
 - Calculer le quotient de réaction $Q_{r,10}$ au bout de ces 10 heures. Le comparer à $Q_{r,i}$ et à K . Faire un commentaire sur l'évolution et l'état du système.
2. Au bout de ces 10 heures de fonctionnement on veut réaliser la transformation inverse de celle qui a été constatée en 1. b).
- Ecrire son équation.
 - Faire un schéma légendé du montage à réaliser en précisant la nature des pôles de chaque dipôle.
 - On fait circuler un courant d'intensité $0,40 \text{ A}$ pendant 30 min. Calculer la nouvelle valeur du quotient de réaction Q_r associé à l'équation écrite dans l'énoncé au bout de ces 30 minutes. Comparer Q_r à $Q_{r,i}$ et à K . Faire de nouveau un commentaire sur l'évolution et l'état du système à la fin de l'expérience.
 - Quel phénomène a-t-on observé dans cette dernière expérience ?

On donne : 1 Faraday = 96500 C.mol^{-1} ; $72 / 193 = 3,7.10^{-1}$

EXERCICE 2 (10 points) : Acide valérique

« Acide valérique » est le nom courant d'un acide carboxylique présent en grande quantité dans les racines d'une plante, la valériane. On donne quelques caractéristiques de cet acide (qu'on notera AH par la suite) :

Masse molaire : $M = 102 \text{ g.mol}^{-1}$; température de fusion : $-35 \text{ }^\circ\text{C}$; température d'ébullition : $186 \text{ }^\circ\text{C}$; densité à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $d = 0,94$; solubilité dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $s = 33 \text{ g.L}^{-1}$.

- Dans l'industrie on synthétise l'acide valérique par oxydation ménagée d'un alcool qu'on notera B. Le nom courant de B est « alcool amylique », sa formule brute est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, et sa chaîne carbonée est linéaire.
 - Donner le nom et la formule d'un réactif qui pourrait permettre l'oxydation ménagée de B en AH.
 - Expliquer pourquoi B, d'après ce qui est écrit plus haut, ne peut être que le pentan-1-ol.
 - En déduire la formule semi-développée et le nom (en nomenclature officielle) de l'acide valérique AH.
 - Donner le nom et la formule semi-développée de tous les acides carboxyliques isomères de AH.
- Pour extraire l'acide valérique de la racine de valériane, on propose le protocole suivant :

étape 1 : introduire dans un ballon la racine de valériane hachée menu, ajouter 100 mL d'eau et des grains de pierre ponce. Placer le ballon dans un chauffe ballon, et surmonter le ballon d'un réfrigérant à eau.

étape 2 : porter le mélange à ébullition, et maintenir l'ébullition durant 30 minutes.

étape 3 : refroidir à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, puis filtrer le contenu du ballon.

 - Faire un schéma du montage de l'étape 2, en indiquant le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant. Comment s'appelle ce montage ?
 - Le volume du filtrat recueilli est d'environ 100 mL, et c'est un liquide homogène. Est-il possible qu'au cours de cette manipulation, 5 g d'acide valérique AH aient été extraits ? Justifier.
- La température ambiante est de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. On dispose d'acide valérique AH, supposé pur. On en prélève 1,00 mL, que l'on dissout dans de l'eau distillée. Le volume de solution S ainsi préparée est de 1,00 L. On réalise le titrage de $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c' = 1,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence est de $V_E = 9,2 \text{ mL}$.
 - Dans quel état physique l'acide valérique pur se trouve-t-il ? Justifier.
 - Donner le nom et le schéma de l'instrument qui a permis de prélever 1,00 mL de AH.
 - Donner le nom et le schéma du récipient dans lequel a été préparée la solution S de volume 1,00 L.
 - Etablir l'expression de la concentration c de la solution S, en fonction entre autres de V_E et de c' .
 - En déduire la valeur de c .
 - L'acide valérique que l'on a utilisé était-il réellement pur ? Justifier.

On donne : $\frac{102}{94} \sim 1,09$; $\frac{94}{102} \sim 0,92$; $0,94 \times 1,02 \sim 0,96$