






BLAISE PASCAL
PT 2020-2021

Préparation à l'oral

Chimie

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ce code pour
accéder aux corrigés





Rapport du jury

2019 : Curieusement l'oxydoréduction en phase aqueuse pose de nombreux problèmes. Il est difficile d'équilibrer une demi-réaction électronique pour beaucoup de candidats, y compris pour le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$. Il est notable que ceux qui y parviennent le plus aisément utilisent les nombres d'oxydation. Les situations d'électrolyse continuent à poser des difficultés, nombreux sont ceux qui veulent à toute force y voir une réaction spontanée. Il semble que l'utilisation systématique des notions de cathode et d'anode embrouille les candidats, comme c'est le cas pour la détermination des pôles d'une pile.

2018 : Nous avons assisté à d'excellentes prestations. Les questions faisant intervenir les courbes intensité potentiel sont bien mieux traitées. Il semble toujours délicat de déterminer si une réaction est une oxydation ou une réduction. Nous sommes étonnés que les nombres d'oxydation ne soient pas systématiquement utilisés. L'électrolyse pose toujours de grandes difficultés de compréhension, les candidats recherchant à toute force une réaction spontanée. En chimie les écarts de niveau sont très importants, certains candidats ne sachant rien.

2016, 2017 : La cristallographie est souvent bien traitée. Pour le calcul de masse volumique de nombreux candidats connaissent une formule sans être capable de l'expliquer. Le calcul de la variance doit se faire par un dénombrement des paramètres et des équations et non pas par une formule toute faite du type Gibbs. Nous avons noté des progrès en oxydoréduction et en électrolyse. L'utilisation des courbes intensité-potentiel est beaucoup mieux maîtrisée. La cinétique chimique est très mal connue.

Exercice 1 : Trioxyde de tungstène

 2 |  1



- ▷ Étude d'une maille complexe ;
- ▷ Sites interstitiels.

Le trioxyde de tungstène WO_3 solide est, en première approche, un solide ionique. Il présente une structure cubique telle que les ions tungstène W^{6+} occupent les sommets de la maille et les ions oxyde O^{2-} le milieu des arêtes. On note a le paramètre de maille.

- 1 - Dessiner une maille et vérifier la stœchiométrie du cristal.
- 2 - On admet une tangence anion-cation. Calculer la compacité du cristal WO_3 .
- 3 - Le centre du cube et les centres des faces de la maille dessinée précédemment sont vides. Calculer le rayon maximal d'un hétéroélément qui pourrait s'insérer dans ces sites sans déformation de la structure.
- 4 - On observe expérimentalement que les cations M^+ , où M peut être H, Li, Na ou K, peuvent s'insérer dans le cristal et occupent tous le même type de site. En déduire de quel site il s'agit.

Espèce	H^+	Li^+	Na^+	K^+	O^{2-}	W^{6+}
Rayon ionique (pm)	10^{-5}	78,0	98,0	133	132	62,0

Exercice 2 : Décomposition de l'éthanal

oral CCINP PSI | 💡 3 | ✂️ 2



- ▷ Détermination d'ordre par méthode intégrale ;
- ▷ Temps de demi-réaction.

On place n_0 moles d'éthanal CH_3CHO seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est p_0 . Il se décompose en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux.

- 1 - Nommer les espèces et écrire l'équation de réaction.
- 2 - Construire le tableau d'avancement à l'instant t en fonction de l'avancement $\xi(t)$.
- 3 - Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

- 4 - Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.
- 5 - Calculer le temps de demi-réaction.
- 6 - Même question pour un volume $2V$.

Exercice 3 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

oral CCINP PSI | 💡 2 | ✂️ 1



- ▷ Équilibre chimique ;
- ▷ pH-métrie ;
- ▷ Conductimétrie.

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique que l'on notera AH , et A^- sa base conjuguée. On dissout une masse précise de AH dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau : on a alors une concentration $C = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1 - On mesure le pH de la solution : $\text{pH} = 2,9$.
 - 1.a - Calculer la concentration en ions oxonium.
 - 1.b - En écrivant l'équation de la réaction, déterminer l'avancement final x_{final} .
 - 1.c - Déterminer l'avancement maximal x_{max} . La réaction est-elle totale ?
- 2 - On mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS}$.
 - 2.a - Calculer x_{final} .
 - 2.b - En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- .
- 3 - Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données : conductivités molaires ioniques à 298 K

$$\Lambda_1 = \Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Lambda_2 = \Lambda^\circ(\text{A}^-) = 3,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Exercice 4 : Précipitation et redissolution

💡 3 | ✂️ 2



- ▷ Critère de précipitation ;
- ▷ Facteurs d'influence sur la solubilité.

En solution, les ions argent Ag^+ donnent avec les ions sulfite SO_3^{2-} un précipité blanc de sulfite d'argent $\text{Ag}_2\text{SO}_{3(s)}$ de produit de solubilité $\text{p}K_s = 13,8$. En présence d'un excès d'ions sulfite, ce précipité se redissout par formation de l'ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. On néglige les propriétés acido-basiques de l'ion sulfite SO_3^{2-} .

- 1 - Écrire l'équation de dissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_{3(s)}$ en ses ions constitutifs Ag^+ et SO_3^{2-} . Exprimer sa constante d'équilibre.
- 2 - Écrire l'équation de réaction associée à la redissolution du précipité $\text{Ag}_2\text{SO}_{3(s)}$ en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ en présence d'un excès d'ions sulfite. Exprimer la constante d'équilibre associée K' , valant numériquement $K' = 10^{3,6}$.

On note $s = \frac{1}{2} ([\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}])$ la solubilité du sulfite d'argent en solution. On représente figure 1 son évolution obtenue pour une solution contenant une concentration totale en argent $c = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction de $\log([\text{SO}_3^{2-}]/c^\circ)$.

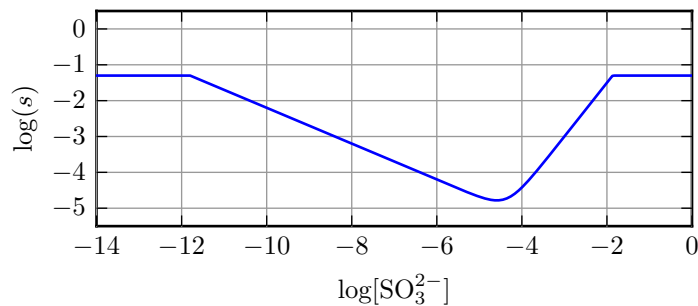


Figure 1 – Solubilité du sulfite d'argent.

3 - Interpréter qualitativement la courbe obtenue. On raisonne en considérant qu'on ajoute progressivement une solution contenant les ions sulfite à une solution contenant initialement uniquement les ions Ag^+ à la concentration c .

On dispose de deux flacons contenant

▷ pour l'un, une solution A de sulfite de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$) de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

▷ pour l'autre, une solution B de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) à la même concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À 10 mL de solution B on ajoute quelques gouttes de solution A . La quantité d'ions sulfite ajoutée est estimée à $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$. Il apparaît un trouble blanc dans la solution.

4 - Montrer que le précipité de sulfite d'argent se forme. Calculer sans tenir compte de la redissolution la quantité de matière de précipité formé et la concentration à l'équilibre des ions Ag^+ et SO_3^{2-} .

5 - On veut pour finir montrer que la redissolution est bien négligeable dans la transformation précédente. Calculer la concentration en ion $\text{Ag}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ dans la solution. Commenter la valeur trouvée.

Exercice 5 : Titrage d'un sérum physiologique

exemple officiel banque PT | 💡 2 | ✂ 2



- ▷ *Titration directe* ;
- ▷ *Suivi potentiométrique* ;
- ▷ *Mesure d'une grandeur thermodynamique à partir d'une courbe de titrage.*

Le sérum physiologique est généralement composée d'eau distillée et de chlorure de sodium dilué à 9 pour 1 000, c'est à dire une solution à 0.9 % de masse par unité de volume de solution.

Il est absolument nécessaire que cette concentration soit respectée, car on en fait divers usages médicaux.

Au cours d'une activité expérimentale, on titre 5 mL de sérum physiologique de concentration c_f diluée 5 fois par une solution de nitrate d'argent de concentration $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On complète la solution titrée par 95 mL d'eau distillée.

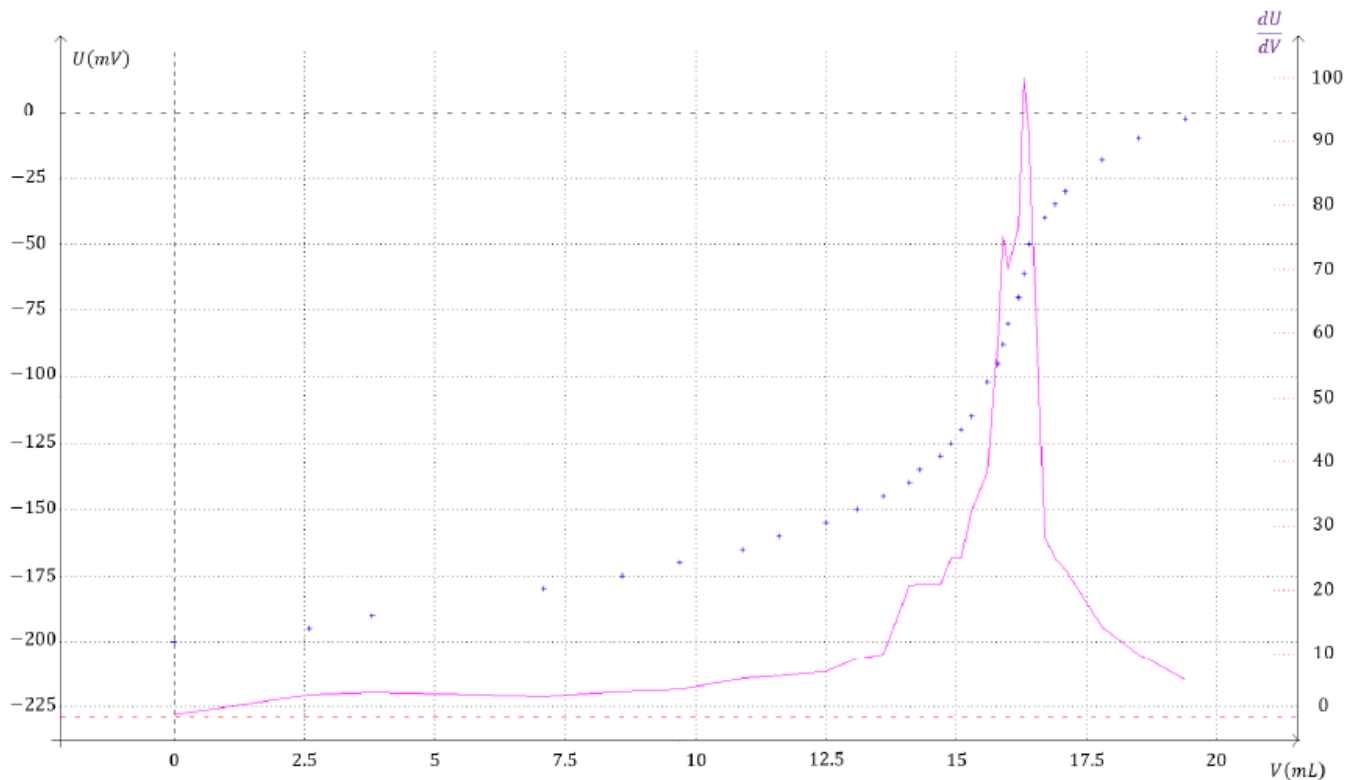
On effectue un suivi potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'Argent et l'électrode de sulfate mercureux. La courbe obtenue est fournie en annexe.

On admet que dès la première goutte de nitrate d'argent versée, un précipité de chlorure d'argent apparaît.

Les données du problème sont les suivantes :

- $pK_s(\text{AgCl}) = 9.7$
- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0.80 \text{ V}$; $E(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4,(s)}) = 0.62 \text{ V}$
- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Déterminer la concentration attendue en chlorure de sodium dans le sérum physiologique.
2. Comparer à la concentration expérimentale mesurée.
3. Exprimer la tension mesurée en fonction de la concentration en solution des ions Ag^+ .
4. A l'aide de la tension mesurée à la demi-équivalence, évaluer le pK_s et le comparer à la valeur tabulée.



Exercice 6 : Stabilisation du cuivre (I) par précipitation



- ▷ Loi de Nernst ;
- ▷ Produit de solubilité.

L'objectif de cet exercice est d'étudier la stabilisation du cuivre au NO +I par précipitation, qui illustre plus généralement l'influence de la précipitation sur l'oxydoréduction. Les ions cuivre (I) forment avec les ions iodure I^- le précipité $CuI_{(s)}$, de produit de solubilité $K_s = 10^{-11}$.

Données : potentiels standards des couples Cu^+/Cu : $E_1^\circ = 0,52\text{ V}$ et Cu^{2+}/Cu^+ : $E_2^\circ = 0,16\text{ V}$.

- 1 - Montrer que l'ion Cu^+ est instable s'il est seul en solution. Nommer le phénomène.
- 2 - Écrire l'équation de dissolution du précipité, puis écrire les demi-équations redox pour les couples CuI/Cu et Cu^{2+}/CuI .
- 3 - En déduire la relation de Nernst pour les couples CuI/Cu et Cu^{2+}/CuI en notant leurs potentiels standards E_3° et E_4° . Exprimer alors E_3° en fonction de pK_s et E_1° , et de même E_4° en fonction de pK_s et E_2° . Calculer les valeurs numériques.
- 4 - Expliquer en quoi les ions cuivre (I) sont stabilisés en présence d'iodure.

Exercice 7 : Étamage



- ▷ Structure et fonctionnement d'un électrolyseur ;
- ▷ Tracé qualitatif de courbes intensité-potential ;
- ▷ Bilan de matière d'une électrolyse.

Une canette ou une boîte de conserve est formée d'une tôle d'acier recouverte d'une fine couche d'étain permettant de la protéger contre la corrosion. La proportion de carbone dans l'acier étant minoritaire, on assimilera ses propriétés d'oxydoréduction à celles du fer métallique.

On étudie l'étamage par électrolyse d'un échantillon de fer de 240 cm^2 . L'électrolyte est une solution aqueuse contenant des ions Sn^{2+} à $1\text{ mol} \cdot L^{-1}$ et divers additifs inertes du point de vue de l'électrolyse permettant de maintenir son pH à une valeur voisine de 0. La pièce de fer étamée constitue l'une des électrodes de la cellule d'électrolyse, l'autre étant constituée d'étain $Sn_{(s)}$. L'électrolyse est réalisée sous une tension $U = 3,0\text{ V}$ et un courant $I = 1,0\text{ A}$.

Données :

- ▷ Masse molaire $M_{\text{Sn}} = 118 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Le couple Sn^{2+}/Sn est rapide sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ La surtension cathodique du couple H^+/H_2 $\eta_c = -0,40 \text{ V}$ est la même sur le fer et sur l'étain ;
- ▷ Potentiels standard à 25°C :

Couple	Fe^{2+}/Fe	Sn^{2+}/Sn	H^+/H_2	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$
$E^\circ \text{ (V)}$	-0,44	-0,14	0,00	1,23

- 1 - Identifier l'anode et la cathode. Schématiser le dispositif utilisé, en précisant le sens du courant et la polarité du générateur.
- 2 - Représenter les courbes intensité-potential pertinentes.
- 3 - À partir des courbes tracées, identifier les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Un léger dégagement gazeux est observé au niveau de la pièce de fer : proposer une explication.
- 4 - Déterminer la masse m maximale d'étain déposée sur le fer pour une durée d'électrolyse $\Delta t = 5 \text{ min}$.
- 5 - Calculer l'énergie consommée pendant cette même durée.

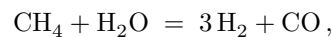
Exercice 8 : Vaporeformage du méthane

oral banque PT | 💡 1 | ✂️ 1



- ▷ Enthalpie libre de réaction ;
- ▷ Optimisation d'équilibre.

Le reformage du méthane vise à produire du dihydrogène à partir du méthane présent dans le gaz naturel ou le biométhane. Le vaporeformage consiste à faire réagir ce dernier avec de la vapeur d'eau en présence d'un catalyseur. Cette transformation a lieu à une température comprise entre 840 à 950°C et sous une pression de 20 à 30 bar . La première étape se modélise par la réaction étudiée dans cet exercice,



et se poursuit par une seconde réaction entre le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau. Pour la réaction étudiée, on donne

$$\Delta_r G^\circ = 227 \cdot 10^3 - 216 T \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

- 1 - Déterminer l'enthalpie standard de la réaction. Pour la combustion du méthane, $\Delta_r H^\circ = -800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: comparer les signes et les valeurs numériques.
- 2 - Le vaporeformage doit-il être réalisé à haute ou basse température ?
- 3 - Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre ? Commenter le choix d'une pression de 30 bar .
- 4 - Exprimer la relation entre la constante de réaction K et le taux d'avancement α .
- 5 - Pour quelle température obtient-on $\alpha = 0,9$?

Exercice 9 : Chauffage par combustion de l'éthanol

💡 2 | ✂️ 2 | ⚙️



- ▷ Énergie libérée par une réaction ;
- ▷ Bilans d'enthalpie divers et variés.

On étudie une chaudière à combustion d'éthanol, permettant par exemple la production d'eau chaude dans une usine chimique dont l'éthanol est un sous-produit. On injecte chaque seconde 200 g d'éthanol liquide dans un brûleur de $2,5 \text{ m}^3$ rempli d'air à $p = p^\circ$ et $T_0 = 25^\circ\text{C}$. La combustion est rapide et monobare. Les produits de combustion traversent ensuite un échangeur thermique globalement calorifugé et en sortent à $T_2 = 110^\circ\text{C}$. L'eau passe de $T_1' = 15^\circ\text{C}$ en entrée à $T_2' = 40^\circ\text{C}$ en sortie de chaudière.

- 1 - Écrire l'équation de réaction de la combustion de l'éthanol liquide $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Calculer l'enthalpie de réaction à 25°C et en déduire le PCI (pouvoir calorifique inférieur) de l'éthanol, défini comme le transfert thermique libéré par la réaction de combustion par unité de masse du combustible.
- 2 - Déterminer les quantités de matière des constituants en fin de réaction et la pression partielle en dioxygène. Déterminer la température T_1 des gaz en fin de combustion.
- 3 - Calculer le volume d'eau chaude produit par seconde.
- 4 - Proposer une définition pour le rendement du dispositif et le calculer.

Données : à 25 °C.

▷ Table thermodynamique :

	$C_2H_5OH_{(l)}$	$O_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$N_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ · mol ⁻¹)	-278	0	-394	-242	0
C_p° (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	111	29	37	34	29

- ▷ Volume molaire des gaz : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- ▷ Masses molaires : $M_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 10 : Décomposition de l'oxyde d'argent

oral banque PT | 💡 3 | ✂ 2



- ▷ Grandeurs standard de réaction ;
- ▷ Composition à l'équilibre.

On considère l'équilibre $2 \text{Ag}_2\text{O}_{(s)} \rightleftharpoons 4 \text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$. On mesure expérimentalement la pression d'équilibre P_{eq} du système à différentes températures, voir figure 2.

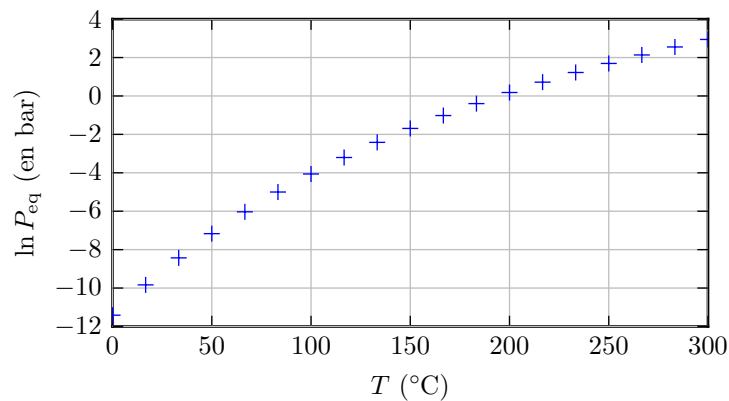


Figure 2 – Pression d'équilibre à différentes température.

- 1 - Donner le lien entre $\Delta_r G^\circ$ et les données.
- 2 - Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'oxyde d'argent à 100 °C.
- 3 - Dans un récipient à 100 °C initialement vide, on introduit 0,01 mol d'oxyde d'argent. Donner la pression finale et la quantité restante d'oxyde si le volume est fixé à 2 L.
- 4 - À la même température, on augmente le volume du récipient. Que se passe-t-il? Étudier et représenter la pression finale en fonction du volume du récipient.
- 5 - Combien faut-il introduire d'oxygène pour limiter à moins de 2% la décomposition de 0,01 mol d'oxyde d'argent dans un volume de 2 L à 100 °C?