

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

EXAMEN PROPÉDEUTIQUE

26 JANVIER 2018

Etudiant(e) :

«Nom»	«Prénom»
-------	----------

No de place :

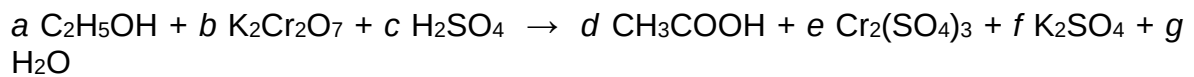
«Place»

Consignes importantes

- La durée globale de l'épreuve est de **3 heures 00 min.**
- Le recueil de feuilles de réponses doit être **signé au bas de la page 16.**
- On ne pourra quitter la salle d'examen qu'après avoir rendu **définitivement** sa copie et signé le registre des participants.
- En dehors du matériel d'écriture normal et de feuilles de brouillon vierges, seul l'usage d'un **formulaire de 2 côtés de page A4 au maximum** et d'une **calculatrice scientifique** (sans aucun fichier alphanumérique stocké, ni possibilité de communication) est autorisé. Un tableau périodique est fourni à la fin de la donnée de l'épreuve.
- Une **pièce d'identité avec photographie**, le formulaire et la calculatrice doivent être déposés sur le plan de travail et rester visibles pendant toute la durée de l'épreuve.
- Toutes les réponses seront inscrites **à l'encre** sur les pages suivantes, dans les **cadres** prévus à cet effet (au besoin, utiliser le verso de la feuille en indiquant clairement "**voir verso**" dans le cadre correspondant).
- Les réponses devront donner **suffisamment d'indications** pour que le correcteur puisse apprécier le raisonnement qui a permis de les obtenir.
- Les feuilles de **brouillon ne seront pas récoltées** à la fin de l'épreuve et ne pourront donc pas être prises en compte.
- Les **résultats numériques** devront être livrés avec leurs **unités.**
- Si au cours de l'épreuve, une **erreur apparente d'énoncé ou une donnée manquante** devait être repérée, on le signalera par écrit sur la copie et poursuivra en expliquant les initiatives qu'on serait amené à prendre.
Les surveillants ne répondront à **aucune** question relative à la donnée.

Problème 1 [18 points]

L'éthylomètre est un dispositif chimique, électrochimique ou électronique de mesure du taux d'alcool éthylique (éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) contenu dans l'haleine humaine. Les éthylomètres chimiques à usage unique ("éthylotests") sont constitués d'un tube rempli de dichromate de potassium solide $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ acidifié. Lorsqu'une personne a consommé de l'alcool et qu'elle souffle dans un éthylotest, l'éthanol gazeux contenu dans l'air expiré réagira avec le dichromate de couleur orange en produisant du sulfate de chrome de couleur verte et de l'acide éthanoïque (acétique) CH_3COOH , selon la réaction d'oxydo-réduction :



- a) Ecrire les deux demi-réactions d'oxydo-réduction et équilibrer l'équation par la méthode des nombres d'oxydation.

- b) Un automobiliste est soumis à un test d'alcoolémie. En le faisant souffler dans un éthylomètre, on mesure une concentration de 25 mg d'éthanol (g) par litre d'air expiré. En admettant que le contenu en éthanol de l'air dans ses alvéoles pulmonaires est en équilibre avec l'éthanol dissout dans son sang, calculer le taux d'alcoolémie de l'automobiliste exprimé en grammes d'alcool pur par kilogramme de sang (‰).

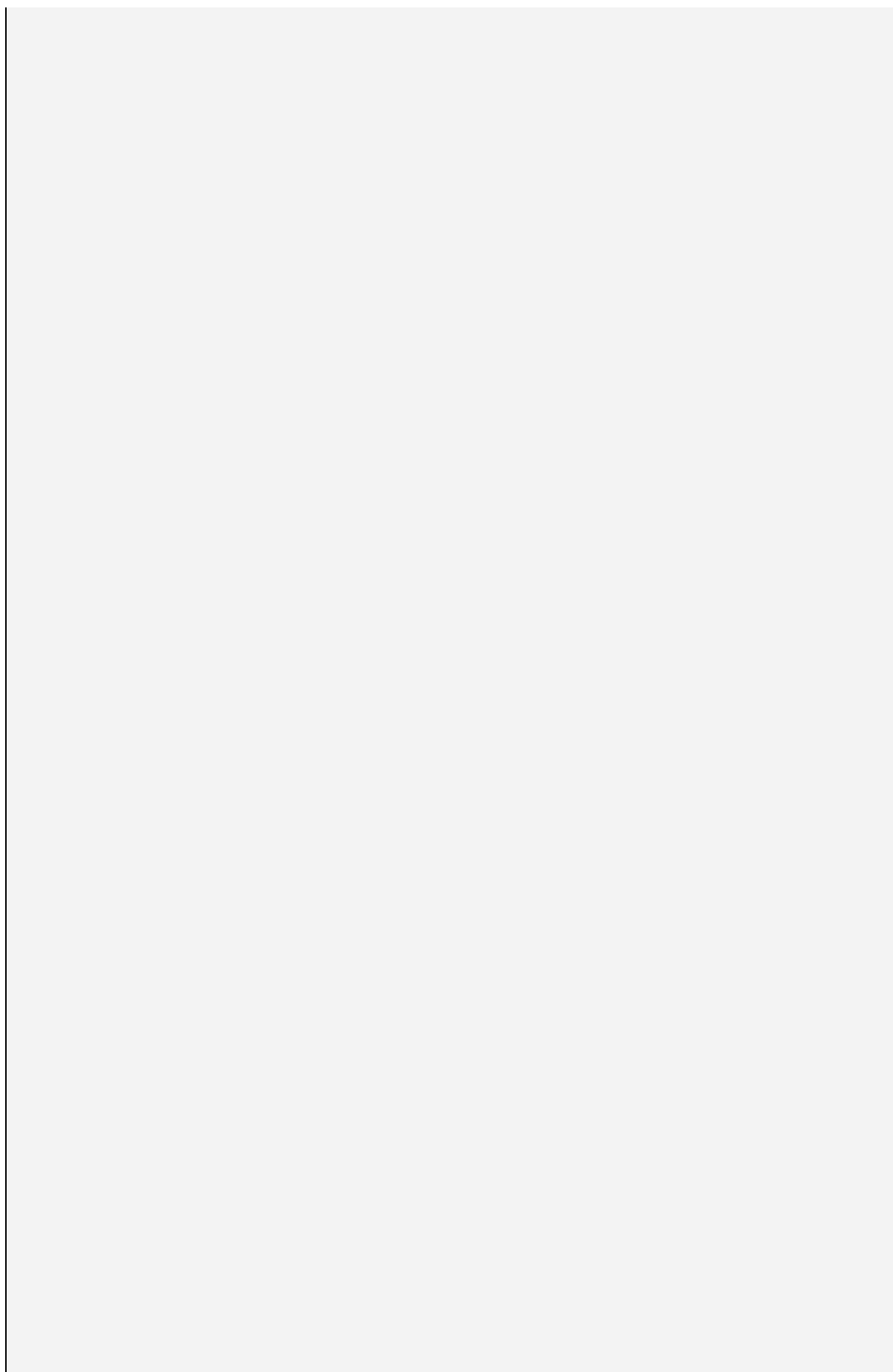
Par simplification, on assimilera le sang à de l'eau pure et on traitera tous les gaz comme des gaz parfaits.

Données : Température de l'air dans les poumons et les voies respiratoires supérieures : $T = 34^{\circ}\text{C}$.

Pression de vapeur de l'éthanol pur ($T = 34^{\circ}\text{C}$) : $P^* = 14,8 \text{ kPa}$

Solution diluée idéale d'éthanol dans l'eau ($T = 34^{\circ}\text{C}$) : $\kappa_H = 7,0 \times 10^6$

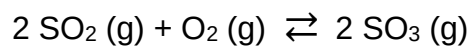
Pa.



Problème 2 [18 points]

Dans un récipient fermé de volume $V = 50,00 \text{ L}$, on mélange $12,00 \text{ g}$ de $\text{SO}_3 (\text{g})$, $5,00 \text{ g}$ de $\text{O}_2 (\text{g})$ et $8,00 \text{ g}$ de $\text{SO}_2 (\text{g})$ à une température $T = 700^\circ\text{C}$. Tous les gaz et leurs mélanges sont considérés comme parfaits.

a) Calculer la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction :



<u>Données</u> :	$T = 700^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^\circ [\text{kJ mol}^{-1}]$	$S^\circ [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$
$\text{SO}_2 (\text{g})$		$- 296,8$	$248,1$
$\text{O}_2 (\text{g})$			$205,0$
$\text{SO}_3 (\text{g})$		$- 395,7$	$256,7$

- b) Le système est-il à l'équilibre juste après le mélange des gaz ? Sinon, dans quel sens de la réaction évoluera-t-il ?

Problème 3 [13 points]

L'oxalate de calcium $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ est un solide très peu soluble qui peut se former dans l'urine et produire des calculs rénaux (lithiase urinaire). A la température du corps $T = 37^\circ\text{C}$, son produit de solubilité est : $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ $K_s = 2,0 \times 10^{-9}$.

Un traitement médical des calculs rénaux consiste à administrer du citrate (cit^{3-}) sous la forme de son sel de sodium (Na_3cit). L'ion citrate forme un complexe soluble avec le calcium selon l'équation : $\text{Ca}^{2+} + \text{cit}^{3-} \rightleftharpoons \{\text{Ca}(\text{cit})\}^-$. La constante d'équilibre de cette dernière réaction à 37°C est $K_{\text{comp}} = 5,0 \times 10^4$.

On désire déterminer la concentration analytique c_a de citrate de sodium (Na_3cit) qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à 37°C pour y solubiliser 10^{-3} M d'oxalate de calcium.

- a) Etablir la liste de toutes les espèces en solution appartenant au système considéré.

- b) Déterminer le nombre d'inconnues et écrire le système d'équations nécessaire à la résolution du problème. On négligera ici la basicité des ions oxalate et citrate. On admettra de plus que les coefficients d'activité de tous les ions sont $\gamma = 1$.

- c) Calculer la valeur de la concentration analytique c_a de citrate de sodium (Na_3Cit) et les concentrations correspondantes de toutes les espèces en solution.

Problème 4 [19 points]

On désire détartrer une cafetière à l'aide d'un produit détartrant commercial contenant une solution aqueuse concentrée d'acide lactique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ à 45 % en masse. La masse volumique de la solution concentrée est $\rho = 1130 \text{ kg m}^{-3}$. Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium (aussi appelé calcaire) de formule CaCO_3 .

Données : Acide lactique : $K_a = 1,30 \times 10^{-4}$. Acide carbonique H_2CO_3 : $K_{a1} = 4,27 \times 10^{-7}$;
 $K_{a2} = 4,79 \times 10^{-11}$. $T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1,0 \text{ atm}$.

- a) On prépare 600 mL de solution prête à l'emploi en diluant 100 mL de détartrant concentré dans de l'eau pure. Quelle est la concentration molaire analytique c_a en acide lactique de la solution ainsi préparée et quel est son pH ? Justifier *a priori* une approximation éventuelle.

- b) Lors du détartrage, l'acide lactique (que l'on notera par simplification HA) réagit avec le carbonate de calcium par échange de protons pour produire au final du dioxyde de carbone CO_2 (g) et du lactate de calcium soluble. Ecrire l'équation ionique réduite équilibrée de la réaction.

- c) Quelle masse de calcaire peut-on espérer dissoudre au maximum avec les 600 mL de solution d'acide lactique préparée en (a) ? Quel volume de CO_2 (considéré comme un gaz parfait) se dégagerait-il dans le même temps ?

- d) Le résidu calcaire déposé dans la cafetière avant l'opération de détartrage représente une masse $m(\text{CaCO}_3) = 12,0 \text{ g}$. Quel sera le pH de la solution de détartrant lorsque tout le calcaire y aura été dissout ?

Problème 5 [13 points]

Une pile électrochimique est basée sur les couples $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) / \text{Fe}(\text{s})$ ($E^0 = -0,44 \text{ V} / \text{SHE}$) et $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$. Le premier compartiment contient une électrode de fer métallique, ainsi qu'une solution de Fe^{2+} de concentration $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Dans le second compartiment, du dihydrogène $\text{H}_2(\text{g})$ barbote sous une pression $P = 1,0 \text{ bar}$ dans une solution d'un acide faible de concentration analytique $c_a = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$. L'électrode est ici une électrode de platine.

- a) Ecrire l'équation d'oxydo-réduction globale correspondant à cette pile dans le sens spontané de la réaction de gauche à droite. Justifier le sens.

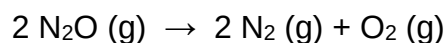
- b) Identifier l'anode et la cathode et calculer la force électromotrice standard de la pile à $T = 25^\circ\text{C}$.

- c) La force électromotrice mesurée aux bornes de la pile vaut $\Delta E = 0,333 \text{ V}$. Sachant que le coefficient d'activité de Fe^{2+} dans l'électrolyte du premier compartiment est $\gamma = 0,8$, déterminer le pH de la solution d'acide faible du second compartiment.

- d) Déterminez la constante de dissociation K_a de l'acide faible contenu dans le second compartiment.

Problème 6 [19 points]

On étudie la cinétique de la décomposition de l'oxyde de diazote en phase gazeuse à une température $T = 1000 \text{ K}$:



Tous les gaz et leurs mélanges sont considérés comme parfaits.

Dans un réacteur de volume constant, la mesure de la variation de la pression totale P_{tot} en fonction du temps de réaction t donne les résultats suivants :~~tot~~

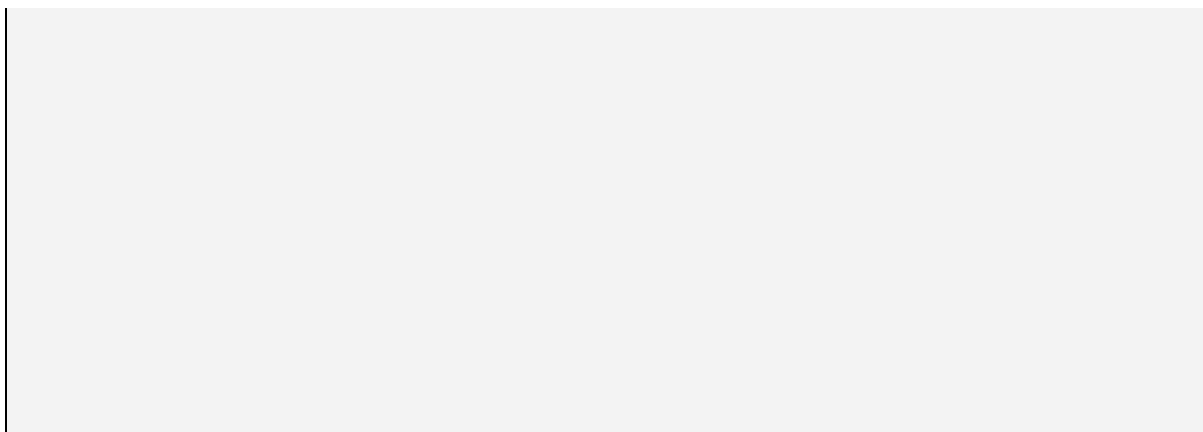
$t [\text{s}]$	0	30	60	90
$P_{\text{tot}} [\text{kPa}]$	66,66	72,66	76,66	79,99

a) Calculer la pression partielle de N_2O à chaque instant t .

- b) Déterminer l'ordre global s de la cinétique de la réaction et calculer la valeur de sa constante de vitesse k à $T = 1000$ K.

- c) On démarre la même réaction dans une enceinte fermée à $T = 600^\circ\text{C}$ avec une pression initiale de N_2O pur de 1 bar. Quelle sera la pression partielle de N_2O dans l'enceinte après 20 minutes ?

Donnée : $\Delta U^\ddagger = 169 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Fin de l'épreuve

Signature de l'étudiant-e : _____

The Modern Periodic Table of the Elements

1	2	13	14	15	16	17	18
Hydrogen 1 H 1.01 2.1	Helium 2 He 4.00 ---	Boron 5 B 10.81 2.0	Carbon 6 C 12.01 2.5	Nitrogen 7 N 14.01 3.0	Oxygen 8 O 16.00 3.5	Fluorine 9 F 19.00 4.0	Neon 10 Ne 20.18 ---
Lithium 3 Li 6.94 1.0	Beryllium 4 Be 9.01 1.5	Aluminum 13 Al 26.98 1.5	Silicon 14 Si 28.09 1.8	Phosphorus 15 P 30.97 2.1	Sulfur 16 S 32.07 2.5	Chlorine 17 Cl 35.45 3.0	Argon 18 Ar 39.95 ---
Sodium 11 Na 22.99 0.9	Magnesium 12 Mg 24.31 1.2	Gallium 31 Ga 69.72 1.6	Germanium 32 Ge 72.61 1.8	Arsenic 33 As 74.92 2.0	Selenium 34 Se 78.96 2.4	Bromine 35 Br 79.90 2.8	Krypton 36 Kr 83.80 3.0
Potassium 19 K 39.10 0.8	Calcium 20 Ca 40.08 1.0	Zinc 30 Zn 65.39 1.6	Cadmium 48 Cd 112.41 1.7	Indium 49 In 114.82 1.7	Tellurium 52 Te 127.60 2.1	Iodine 53 I 126.90 2.5	Xenon 54 Xe 131.29 2.6
Rubidium 37 Rb 85.47 0.8	Strontium 38 Sr 87.62 1.0	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Osmium 76 Os 190.23 2.2	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Thallium 81 Tl 204.38 1.8	Astatine 85 At (210) 2.2
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	Bohrium 107 Bh (262) ---	Hassium 108 Hs (265) ---	Mitlenium 109 Mt (266) ---	Darmstadtium 110 Ds (271) ---	Ununquadium 113 Uut (284) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---
*lanthanides		Lanthanum 57 La 138.91 1.1					
**actinides		Actinium 89 Ac (227) 1.1					

Average relative masses are 2001 values, rounded to two decimal places.

All average masses are to be treated as measured quantities, and subject to significant figure rules. Do not round them further when performing calculations.

Element name → Mercury
Atomic # ← 80
Symbol → **Hg**
Avg. Mass ← 200.59
Electronegativity → 1.9

1	2	13	14	15	16	17	18
Hydrogen 1 H 1.01 2.1	Helium 2 He 4.00 ---	Boron 5 B 10.81 2.0	Carbon 6 C 12.01 2.5	Nitrogen 7 N 14.01 3.0	Oxygen 8 O 16.00 3.5	Fluorine 9 F 19.00 4.0	Neon 10 Ne 20.18 ---
Lithium 3 Li 6.94 1.0	Beryllium 4 Be 9.01 1.5	Aluminum 13 Al 26.98 1.5	Silicon 14 Si 28.09 1.8	Phosphorus 15 P 30.97 2.1	Sulfur 16 S 32.07 2.5	Chlorine 17 Cl 35.45 3.0	Argon 18 Ar 39.95 ---
Sodium 11 Na 22.99 0.9	Magnesium 12 Mg 24.31 1.2	Gallium 31 Ga 69.72 1.6	Germanium 32 Ge 72.61 1.8	Arsenic 33 As 74.92 2.0	Selenium 34 Se 78.96 2.4	Bromine 35 Br 79.90 2.8	Krypton 36 Kr 83.80 3.0
Rubidium 37 Rb 85.47 0.8	Strontium 38 Sr 87.62 1.0	Rhodium 45 Rh 102.91 2.2	Palladium 46 Pd 106.42 2.2	Silver 47 Ag 107.87 1.9	Gold 79 Au 196.97 2.4	Mercury 80 Hg 200.59 1.9	Polonium 84 Po (209) 2.0
Cesium 55 Cs 132.91 0.7	Barium 56 Ba 137.33 0.9	Rhenium 75 Re 186.21 1.9	Osmium 76 Os 190.23 2.2	Iridium 77 Ir 192.22 2.2	Platinum 78 Pt 195.08 2.2	Thallium 81 Tl 204.38 1.8	Astatine 85 At (210) 2.2
Francium 87 Fr (223) 0.7	Radium 88 Ra (226) 0.9	Bohrium 107 Bh (262) ---	Hassium 108 Hs (265) ---	Mitlenium 109 Mt (266) ---	Darmstadtium 110 Ds (271) ---	Ununquadium 113 Uut (284) ---	Ununhexium 116 Uuh (292) ---
*lanthanides		Lanthanum 57 La 138.91 1.1					
**actinides		Actinium 89 Ac (227) 1.1					