

# DEVOIR SURVEILLÉ N°5

Classe MPI - Promotion 2025



## Composition de chimie

---

**Durée : 1,5 heures**

---

*Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.*

- *Utiliser uniquement un stylo noir ou bleu foncé pour la rédaction de votre composition ; d'autres couleurs peuvent être utilisées, mais exclusivement pour les schémas et la mise en évidence des résultats.*
- *Écrire le mot FIN à la fin de votre composition.*

**Les calculatrices sont autorisées.**

---

**Les différentes parties sont indépendantes.**

► Données :

→ constantes :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$   $N_a = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

→ masses molaires :  $M_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 60,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $M_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $M_{\text{Br}} = 79,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

→ masses volumiques :  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$   $\rho_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = 0,810 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

→ densités :  $d_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,80$

→ produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$

→ constantes d'acidité à  $25^\circ\text{C}$  :  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

→ potentiels standards :  $E^0(\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{OH}) = 0,02 \text{ V}$   $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

► Formulaire :

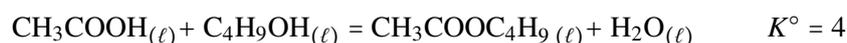
→ Formule de Henderson-Hasselbalch :  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$

→ Formule de Nernst :  $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{\text{Ox}}^\alpha a_{\text{A}}^\gamma}{a_{\text{Red}}^\beta a_{\text{B}}^\delta}\right)$

**Partie I** - Synthèse d'un ester

(Baccalauréat général)

On réalise la synthèse de l'éthanoate de butyle en faisant réagir de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur le butan-1-ol. On donne l'équation chimique de la réaction et la constante d'équilibre associée :



Les différents liquides sont miscibles et l'on identifiera l'activité des différentes espèces chimiques à leur fraction molaire dans le mélange.

Le protocole consiste à introduire dans un ballon 58,0 mL d'acide éthanoïque pur avec 92,0 mL de butan-1-ol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le milieu réactionnel obtenu est chauffé à reflux et on suit l'avancement de la réaction en prélevant régulièrement quelques millilitres du mélange. Les prélèvements sont plongés dans un bain eau-glace avant d'y doser l'acide éthanoïque à l'aide d'une solution aqueuse de soude.

1. Donner le nom et la formule chimique brute de chacune des espèces en jeu dans la réaction étudiée.
2. Donner la définition d'une phase et justifier que le milieu réactionnel n'en comporte qu'une seule. Comment qualifie-t-on ce type de mélange ?
3. Déterminer les quantités de matières initiales des deux réactifs.

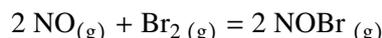
Au bout de 30 min, on détermine qu'il reste 0,762 mol d'acide éthanoïque dans le milieu réactionnel.

4. Calculer le quotient de réaction à l'instant  $t = 30 \text{ min}$ . Le système est-il à l'équilibre ?
5. Déterminer l'avancement maximal  $\xi_{\text{max}}$  et l'avancement à l'équilibre  $\xi_{\text{eq}}$  de la réaction. En déduire une valeur du rendement de la synthèse.

## Partie II - Équilibre en phase gazeuse

(CCINP filière MP - 2009)

On considère la réaction en phase gazeuse du dibrome avec le monoxyde d'azote.



On introduit du monoxyde d'azote gazeux initialement à la température  $T_1 = 300 \text{ K}$  dans un récipient de volume constant  $V = 2,000 \text{ L}$  initialement vide, jusqu'à ce que la pression dans le récipient atteigne une valeur  $P_1 = 6000 \text{ Pa}$ . On ajoute alors dans le récipient une masse  $m = 300 \text{ mg}$  de dibrome. Le mélange est porté à la température  $T_2 = 333 \text{ K}$ . Une fois l'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est de valeur  $P_2 = 8220 \text{ Pa}$ . Les gaz sont supposés parfaits.

6. Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.
7. Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre final en appliquant la loi des gaz parfaits.
8. Déterminer l'avancement à l'équilibre  $\xi_{eq}$  de la réaction en réalisant un tableau d'avancement.
9. Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre final.
10. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à la température  $T_2$ .

## Partie III - Acidité et ions sélénites

(CCINP filière MP - 2006)

Le sélénium, dont l'isotope (de période  $\sim 65\,000$  ans) est un des produits de fission de l'uranium, contribue à la radioactivité de longue durée de certains déchets radioactifs. Dans l'environnement, on trouve le sélénium sous forme d'ions séléniure  $\text{Se}^{2-}$ , d'ions sélénite  $\text{SeO}_3^{2-}$  ou d'ions sélénate  $\text{SeO}_4^{2-}$ , c'est-à-dire essentiellement sous forme anionique. Les ions sélénites  $\text{SeO}_3^{2-}$  présentent des propriétés acido-basiques comme suggéré par le diagramme de distribution présenté en FIGURE 1 : ils forment trois composés dérivés parmi lesquels se trouvent l'ion amphotère hydrogéosélénite, de formule chimique  $\text{HSeO}_3^-$ .

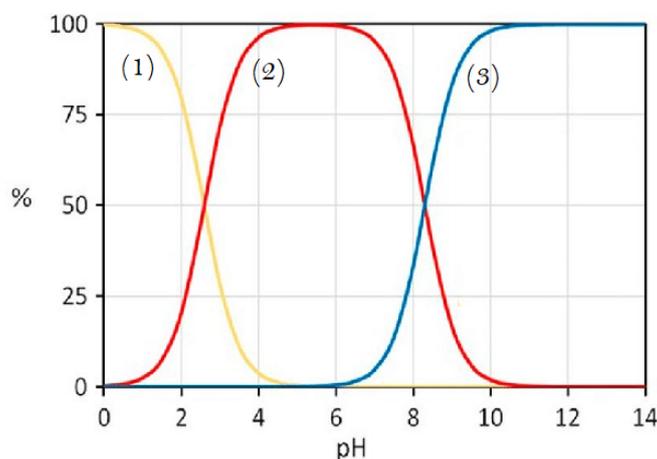
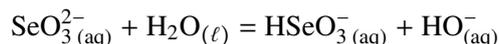


FIGURE 1 – Diagramme de distribution des ions sélénites en solution aqueuse.

11. Donner la condition sous laquelle le pH correspond au  $\text{p}K_a$  d'un couple acide/base.
12. Donner la définition d'un ampholyte et établir les deux demi-équations associées à l'ion  $\text{HSeO}_3^-$ .
13. Déterminer graphiquement les valeurs de  $\text{p}K_a$  des deux couples et en déduire les valeurs de  $K_a$  associées. On considère une solution aqueuse de sélénite de sodium  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  de concentration  $c_0 = 1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Un analyse au papier pH permet d'évaluer le pH entre 9 et 10.
14. Déterminer par exploitation graphique les espèces présentes dans la solution.

15. Justifier que la réaction en jeu dans la réaction s'écrit :



16. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à partir des constantes des demi-équations.

17. Construire le tableau d'avancement de la réaction.

18. Déterminer l'avancement de réaction  $\xi_{eq}$  à l'équilibre.

19. Calculer la concentration à l'équilibre de toutes les espèces en jeu.

## **Partie IV** - Pile à combustible

(ENSTIM filière MPSI - 2008)

Des piles à combustible sont actuellement développées à partir de méthanol. Parmi les diverses options possibles, on s'intéresse à celle dans laquelle le méthanol est utilisé en tant que réducteur, l'oxydant étant du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (micro-ordinateurs, téléphones,...). Elles fonctionnent à des températures relativement basses, autour de 70°C. Le biométhanol est obtenu à partir de la biomasse lignocellulosique en deux étapes : d'abord conversion en gaz de synthèse (mélange de CO et de H<sub>2</sub>) puis recombinaison de méthanol (formule chimique CH<sub>3</sub>OH). Les électrodes de telles piles sont en graphite ou en matériaux composites et la membrane séparant les deux compartiments de la pile est une membrane échangeuse d'ions.

On introduit les notations suivantes :

- ① correspond à la demi-pile contenant le méthanol et  $E_1$  son potentiel.
- ② correspond à la demi-pile contenant du dioxygène et  $E_2$  son potentiel.

20. Établir l'équation électronique associée à la demi-pile ①. En déduire l'expression de  $E_1$ .

*Remarque : l'eau et le méthanol sont en quantités proches aucun des deux ne peut être considéré comme un solvant.*

21. Établir l'équation électronique associée à la demi-pile ②. En déduire l'expression de  $E_2$ .

*Remarque : l'eau est ici le seul liquide présent, son activité est donc celle d'un solvant.*

Le courant circule dans le circuit, à l'extérieur de la pile, de la demi-pile ② vers la ①.

22. Indiquer les polarités attendues de la pile et sa force électromotrice.

23. Identifier la cathode et l'anode en précisant la réaction qui se produit au niveau de chacune d'elles. En déduire la réaction qui se produit dans la pile.

On considère une pile réalisée avec 10 mL de méthanol et dont le rendement est estimé à la valeur  $\eta = 80\%$ . Celle-ci débite un courant électrique d'intensité constante  $I = 10$  A.

24. Exprimer la quantité de charge électrique transférée par la pile.

25. Exprimer la durée de fonctionnement de la pile.

- Fin du sujet -