

RÉPUBLIQUE DU SENEGAL
ÉCOLE MILITAIRE DE SANTÉ
CONCOURS D'ENTRÉE

SESSION : 2003
ÉPREUVE DE CHIMIE
DURÉE : 4H.

EXERCICE I. (5 points) Les solutions sont à 25°C.

On prélève un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanóique de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute ensuite un volume $V \text{ cm}^3$ d'eau distillée ; on note C la concentration de la nouvelle solution obtenue.

1-1°) Etablir la relation entre les volumes et concentrations : V ; V_0 ; C_0 et C

1-2°) On mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de V .

On obtient le tableau de mesures suivant :

V(mL)	0	10	20	40	60	90	150
pH	2,90	3,05	3,15	3,25	3,30	3,40	3,50
C(mol.L-1)							
$-\log C$							

- Recopier puis compléter le tableau de mesures.

1-3°) Représenter le graphe $\text{pH} = f(-\log C)$. (Vous préciserez clairement vos échelles de représentation).

1-4°) Etablir l'équation de la courbe obtenue.

1-5°) Cette équation est elle valable pour les solutions très diluées ?

1-6°) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution correspondant au volume d'eau ajouté $V = 90 \text{ mL}$.

1-7°) Pour l'acide éthanóique, montrer que la relation établie (I-4) est vérifiée au $1/10^e$ près. On admettra que la relation est vérifiée dans tout le domaine d'étude.

1-8°) Etablir alors la relation entre le pH , la constante pK_A et $\log C$.

1-9°) Cette relation est elle en accord avec l'équation établie en (I-4) ?

En déduire la valeur de la constante pK_A .

EXERCICE II (5 points) La masse volumique de l'éthanol est de 790 kg.m^{-3} . Les masses molaires du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène sont respectivement: 12 g.mol^{-1} ; 16 g.mol^{-1} ; et 1 g.mol^{-1} .

Dans ce qui suit les couples en jeu sont : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$
et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

~~La distillation d'un mélange de 10 ml de vin et 200 mL de solution diluée de soude a permis de recueillir 100 mL de distillat, contenant tout l'alcool de l'échantillon de vin étudié.~~

~~Dans un erlenmeyer, on mélange 20 mL d'une solution de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 ml d'acide sulfurique concentré et 10 mL du distillat précédent.~~

~~Après une durée suffisamment longue la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide~~

La distillation d'un mélange de 10 ml de vin et 200 mL de solution diluée de soude a permis de recueillir 100 mL de distillat, contenant tout l'alcool de l'échantillon de vin étudié.

Dans un erlenmeyer, on mélange 20 mL d'une solution de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 ml d'acide sulfurique concentré et 10 mL du distillat précédent.

Après une durée suffisamment longue la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque est terminée.

Le mélange obtenu est alors dilué dans 100 mL d'eau distillée, puis on dose les ions dichromate restants, à l'aide d'une solution de sulfate de fer II de concentration égale à 1 mol.L^{-1} et en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction.

Le virage de l'indicateur coloré est observé pour 15,8 mL de la solution de sulfate de fer II.

II-1°) Etablir les équations bilans des différentes réactions d'oxydo-réduction qui ont eu lieu.

II-2°) a°) Calculer le nombre de moles d'ions dichromate dosés par les ions Fer II.

b°) Calculer le nombre de moles d'ions dichromate initialement introduits dans l'erlenmeyer.

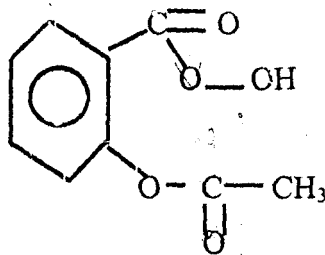
II-3°) Déterminer la quantité de matière d'éthanol présente dans l'échantillon utilisé.

II-4°) Calculer alors la concentration en éthanol dans le vin étudié.

II 5°) On appelle « degré alcoolique » d'un vin, le volume (en cm^3) d'éthanol pur présent dans 100 cm^3 du vin considéré. Calculer le degré alcoolique du vin étudié ci-dessus.

EXERCICE. III (4 points) La masse molaire de l'acide acétylsalicylique est $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$.

Formule de l'acide acétylsalicylique :



Un comprimé d'aspirine contient 250 mg d'acide acétylsalicylique qui en est le principe actif

III-1°) Nommer les groupements fonctionnels présents dans la molécule de l'acide acétylsalicylique

III-2°) Calculer le volume minimum d'eau nécessaire pour dissoudre un comprimé d'aspirine sachant que sa solubilité est de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$.

III-3°) Le pH d'une solution d'acide acétylsalicylique de concentration $C = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est de 2,85. Montrer que l'acide acétylsalicylique est un acide faible.

III-4°) Calculer la constante d'acidité K_A et le pK_A du couple acido / basique correspondant à l'acide acétylsalicylique.

III-5°) Le pK_A du couple de l'acide benzoïque est de 4,2. Comparer, en justifiant, les forces des espèces chimiques des couples acido-basiques relatifs à l'acide acétylsalicylique et à l'acide benzoïque

III-6°) On chauffe à ébullition un comprimé d'aspirine avec 100 cm^3 d'une solution d'hydroxyde de sodium décimolaire. L'hydroxyde de sodium est en excès et il n'y a pas de résidu solide. (Ici les autres constituants du comprimé ne réagissent pas). L'excès d'hydroxyde de sodium est neutralisé par $14,5 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

III-6-1°) Montrer que, dans ces conditions, l'hydroxyde de sodium réagit sur les deux fonctions de l'acide acétylsalicylique.

III-6-2°) Ecrire alors les équations bilans des réactions.

EXERCICE. IV. (3 points)

On donne les masses molaires atomiques: $M(\text{Ag}) = 108 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Une solution aqueuse **S** contient un mélange d'hydroxyde de sodium de concentration C_1 et de chlorure de sodium de concentration C_2 toutes deux inconnues.

On prélève un volume $V = 20 \text{ mL}$ de la solution **S**, puis on y ajoute progressivement une solution d'acide nitrique de concentration $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient l'équivalence acido-basique pour un volume d'acide nitrique $V_A = 50 \text{ mL}$.

La solution obtenue à l'équivalence est notée **S'**. On traite un volume $V' = 50 \text{ mL}$ de la solution **S'** par un excès d'une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc.

Ce dernier, filtré, lavé puis séché, on trouve que sa masse est $m = 287 \text{ mg}$.

IV-1°) Qu'appelle-t-on un précipité en chimie ?

IV-2°) Ecrire l'équation de la réaction de formation de ce précipité.

Donner le nom de ce précipité.

IV-3°) Calculer les valeurs des concentrations inconnues C_1 et C_2 .

IV-4°) Calculer le pH de la solution **S**.

IV-5°) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution **S'** obtenue

IV-5°) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution S' obtenue à l'équivalence acido-basique.

IV-6°) Montrer que cette solution est électriquement neutre.

EXERCICE.V. (3 points)

On dispose de cinq solutions aqueuses toutes de même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

A : solution d'acide propanoïque ;

B : solution de propanoate de sodium ;

C : solution d'acide chlorhydrique

D : solution d'hydroxyde de sodium ;

E : solution de chlorure de sodium. On mesure les pH de ces solutions à 25 °C.

On obtient les valeurs suivantes, classées par ordre croissant : 2 ; 3,5 ; 7 ; 8,5 ; 12.

V-1°) En justifiant, attribuer à chaque solution son pH.

V-2°) On mélange 50 cm³ de A et 50 cm³ de B. On obtient alors une solution F de pH = 4,9. Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans ce mélange.

V-3°) 3-1°) Calculer le pKa du couple de l'acide propanoïque.

3-2°) En déduire la nature de la solution F.

V-4°) On veut préparer 100 mL de la solution F à partir d'un autre mélange. Préciser la nature et le volume des solutions à utiliser parmi celles proposées ci-dessus.

V-5°) On indique ci-dessous des indicateurs colorés, leurs zones de virage et couleurs :

Indicateur	Zones de virage ; Couleurs
Rouge de méthyle	Rouge (4,2 ; 6,2) : Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune (6,0 ; 7,6) : Bleu
α -naphtholphtaléine	Jaune-rose :(7,5 ; 8,6) : Bleu-vert
phénolphtaléine	Incolore :(8,2 ; 10,0) : Pourpre

V-5-1°) Donner les définitions de : « indicateurs colorés » ; « zone de virage ».

V-5-2°) Préciser, en justifiant, la couleur de chacun de ces indicateurs au contact de la solution F.