Concours Commun Marocain		Session : 1993
Option : MM'	Epreuve de chimie	Durée : 2 h

PREMIERE PARTIE : DOSAGES DU FER

Données numériques

* Masse molaire de Fe : 55,85 $g.mol^{-1}$
* L'indice (s) signifie "état solide" et (g) signifie "état gazeux". Les indices (aq), signifiant "aqueux", sont sous-entendus. $H_3O^+_{(aq)}$ sera noté H^+ pour simplifier.
* Pour l'acide sulfurique H_2SO_4, la première acidité est forte et $pK_{a2}=pK_a(HSO_4^-/SO_4^{2-})=2$.
* Potentiels standard rédox (pH=0, θ=25 °C, p=1 bar) :
  $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})=1,51$ V : couple rédox observé en milieu acide
  $E^0(MnO_4^-/MnO_{2(s)})=1,69$ V : couple rédox observé en milieu neutre
  $E^0(O_{2(g)}/H_2O)=1,23$ V
  $E^0(H^+/H_{2(g)})=0,00$ V
  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})=0,77$ V
  $E^0(Fe^{2+}/Fe_{(s)})=-0,44$ V
  $E^0(NO_3^-/NO_{(g)})=0,96$ V

A. Dosage rédox du fer

Un échantillon de 56,5 mg de fer est traité par 10 ml d'acide sulfurique à 1 $mol.l^{-1}$, à chaud, jusqu'à attaque complète. La solution obtenue est versée dans une fiole jaugée, puis on rince soigneusement le bécher dans lequel a été réalisée l'attaque, et on verse ces eaux de rinçage dans la fiole ; on complète enfin avec de l'eau distillée, jusqu'à un volume total de 50,0 ml.

A-1. Ecrire la réaction décrivant l'attaque du fer par l'acide.

A-2. Une prise d'essai de 20,0 ml de la solution obtenue est placée dans un bécher, puis on y verse progressivement une solution à 0,010 $mol.l^{-1}$ de permanganate de potassium à l'aide d'une burette de précision ; le volume équivalent est de 7,85 ml.

1) Quelle est la définition du volume équivalent ? Par quel phénomène physique peut-il être repéré dans ce dosage ?

2) Ecrire les demi-équations rédox correspondant aux deux couples de l'élément manganèse.

3) D'après les valeurs de pK_a de H_2SO_4, quels sont les ions majoritaires présents dans la solution molaire d'acide sulfurique ? Evaluer la quantité de H^+ restant en solution après l'attaque du fer. En déduire le réducteur conjugué de MnO_4^- qui sera formé au cours du dosage. Ecrire alors la réaction de dosage.
Montrer que la quantité initiale d'acide est suffisante pour permettre le dosage de la totalité de Fe^{2+} par MnO_4^- selon cette réaction.

A.3. L'échantillon de fer analysé est en réalité de la fonte, qui est un mélange binaire fer/carbone. Dans les conditions utilisées lors de l'attaque, le carbone ne réagit pas avec l'acide sulfurique. En déduire la teneur en Fe (exprimée en % massique) de la fonte analysée.
Compte tenu des valeurs des potentiels standard rédox données ci-dessus, quelle réaction parasite peut-on craindre lors de l'attaque de la fonte par l'acide ? Le titre en Fe est-il obtenu par excès ou par défaut ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2865 - Wadifa Info - page 1/6

B. Dosage complexométrique du fer

Afin d'éviter les inconvénients du dosage du fer par manganimétrie, on réalise un autre dosage, indépendant, utilisant des réactions de complexation.

Un échantillon de 57,9 mg de fer est traité par 10 ml d'acide nitrique de concentration 1 $mol.l^{-1}$; on observe la dissolution du fer et l'apparition de bulles incolores dans la solution qui donnent des vapeurs rousses à l'air.

B.1. Etude de la mise en solution du fer

1) Compte tenu des valeurs des potentiels standard rédox données ci-dessus, quel est le produit de l'oxydation du fer dans ces conditions. Quelle est l'espèce oxydante qui provoque cette réaction ? Justifier que l'on ne puisse pas obtenir d'hydrogène lors de l'attaque d'un métal par HNO_3.
Ecrire la réaction décrivant l'attaque du fer par l'acide. En calculer la constante d'équilibre à partir des valeurs des E^0. Conclusion ?
Quelle est le réactif limitant dans cette opération ?

2) A partir de ce que vous savez de la synthèse industrielle de l'acide nitrique, expliquer la formation des vapeurs rousses à l'air.

B.2. La solution obtenue par l'attaque du fer est diluée jusqu'à un volume de 50,0 ml. On en prélève 20,0 ml, ajoute environ 50 ml d'eau, puis environ 1 ml de solution aqueuse diluée d'acide sulfosalicylique (noté In), qui est un indicateur de complexométrie : il est incolore en solution, et forme un complexe fortement coloré en violet avec les ions Fe^{3+}.

$$Fe^{3+} + In \Leftrightarrow FeIn^{3+} \quad K_{f1} = 10^{+15} \quad (pK_{d1}=15)$$

Le dosage est réalisé en versant une solution à 0,020 $mol.l^{-1}$ de sel de sodium de l'acide éthylènediaminetétraacétique (l'anion est noté Y^{2-}) ; ce ligand incolore forme avec Fe^{3+} un complexe également incolore :

$$Fe^{3+} + Y^{2-} \Leftrightarrow FeY^{+} \quad K_{f2} = 10^{+25} \quad (pK_{d2}=25)$$

1) Quelles sont les espèces présentes en solution, avant que l'on n'ajoute Y^{2-} ? Quelle est la couleur initiale de la solution ?

2) Au début du dosage, quelle est la réaction qui a lieu ?

3) Lorsqu'on approche du point équivalent, quelle autre réaction va se superposer à la réaction précédente ? Comment évolue alors la coloration de la solution ? La fin du dosage est observée pour v=20,3 ml.

4) Quelle condition doit remplir l'indicateur pour que la valeur ainsi obtenue soit acceptable ? On rappelle la loi de Beer : la densité optique A d'une solution s'exprime en fonction de la longueur l de la cuve, de la concentration de l'espèce colorée i, et d'un coefficient ε caractéristique de l'espèce colorée par $A=\varepsilon l[i]$. Quelle est l'influence de la quantité de In utilisée ?

5) Comme dans la partie A, l'échantillon de fer analysé est une fonte dont on veut mesurer la teneur exacte en Fe. Calculer cette teneur (en % massique) à partir du dosage complexométrique. Cette valeur est-elle obtenue par excès, ou par défaut ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2865 - Wadifa Info - page 2/6

6) Comparer ce résultat à celui obtenu au A.3.
Ce résultat vous parait-il plus fiable que précédemment, c'est à dire : est-il sensible à des réactions parasites ?

DEUXIEME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE

Les parties A et B sont indépendantes.

A. Détermination d'une masse molaire par ébulliométrie

L'ébulliométrie est une technique de détermination des masses molaires basée sur la comparaison des températures d'ébullition d'un solvant pur et d'un mélange binaire de ce solvant contenant le soluté inconnu.

Les fractions molaires seront notées x et on donnera l'indice 1 au solvant et l'indice 2 au soluté. $R=8{,}314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; 0 °C=273 K.

Dans cette partie on supposera que le soluté est suffisamment dilué pour que la solution puisse être considérée comme idéale, et que l'on puisse approcher une fonction par son développement limité au premier ordre en x_2.

A.1. On considère une solution du soluté 2 dans le solvant 1 en équilibre avec sa phase gaz ; on précise que le solvant est beaucoup plus volatil que le soluté, c'est-à-dire que la phase gaz est constituée de 1 pur.
Donner la forme que prend le potentiel chimique μ_1 de 1 à l'ébullition :
* dans la phase liquide (indice l), en fonction de x_1 ;
* dans la phase gaz (indice g), à la pression $p=p^0=1$ bar.
Ecrire l'équation traduisant l'équilibre liquide/vapeur du solvant.

A.2. A partir de la relation de Van't Hoff : $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$, exprimer $\frac{d}{dt}\left(\frac{\mu^\circ}{T}\right)$; on notera h l'enthalpie molaire.
Dériver par rapport à T l'équation obtenue au A.1. ; à quelle grandeur physique est égale la quantité $[h^0_{1(g)} - h^0_{1(l)}]$? Remplacer, puis intégrer en précisant les conditions particulières choisies pour déterminer la constante.
Sachant que la température d'équilibre $T=T_1+\delta$ est peu différente de la température T_1 d'ébullition du solvant pur, montrer que $\delta=K_1x_2$.
Exprimer le coefficient de proportionnalité, et en préciser le signe : y a-t-il abaissement ou élévation de la température d'équilibre T par rapport à T_1 ?

A.3. Application numérique : C=12,01 ; H=1,008 ; O=16,00 $g.mol^{-1}$.

1) On dissout 1,345 g de soluté inconnu 2 dans 74,1 g d'éther (solvant de formule $O(C_2H_5)_2$), et on mesure la température normale d'ébullition : on trouve 34,85 °C, contre 34,50 °C pour l'éther pur. On relève dans la littérature sa chaleur latente d'ébullition : $L_1 = 26{,}7\ kJ.mol^{-1}$.
Montrer que K_1=29,4 K. En déduire la masse molaire M du soluté 2.

2)
a) Pourquoi a-t-on choisi l'éther comme solvant plutôt qu'un de ses isomères, comme le but-1-ol (T'_1=117 °C, L'_1=43,7 $kJ.mol^{-1}$) ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو
Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2865 - Wadifa Info - page 3/6

b) Si l'écart δ est mesuré à 0,01 °C près, peut-on donner une valeur entière de la masse molaire avec certitude ? Dans le cas contraire, estimer l'intervalle dans lequel elle est comprise (en supposant que cette incertitude expérimentale soit la seule à prendre en compte).

c) L'analyse élémentaire de 2 a donné les pourcentages massiques suivants :

C=74,95 % ; H=10,78% ; O=14,27%

Ces résultats sont-ils suffisants pour en établir la formule brute, compte tenu de la détermination de M ci-dessus ? Si oui, quelle est-elle ?

B. Détermination de la formule développée d'un composé

On étudie un composé A de formule brute $C_7H_{12}O$.

B.1. Donner trois formules développées possibles de A, possédant des fonctions chimiques différentes.

B.2. On réalise l'hydrogénation complète de A (sous pression, en présence d'un catalyseur à base de Ni) pour obtenir un composé B. La réaction est terminée lorsqu'un échantillon de 2,80 g de A a absorbé un volume de 560 ml de H_2 (mesuré dans les conditions où le volume molaire vaut v=22,4 l). En déduire que la molécule de A comporte un et un seul cycle.

B.3. Le spectre infrarouge de A montre, entre autres, la présence d'une forte bande d'absorption vers 1720 cm^{-1} ; par ailleurs, le traitement de A par la 2,4-dinitrophénylhydrazine $H_2N\text{-}NH\text{-}Ph(NO_2)_2$ conduit à un précipité orange caractéristique ; enfin, on peut mettre en évidence la fonction alcool dans le composé hydrogéné B.

1) Quelle fonction a été ainsi mise en évidence dans A ?

2) Ecrire la réaction bilan de A sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine.

3) Proposer deux formules développées possibles pour A.

B.4. La réduction complète de A donne un hydrocarbure saturé C, de formule C_7H_{14} que l'on peut identifier comme étant le méthylcyclohexane. Par ailleurs, l'étude polarimétrique de A a montré qu'il s'agissait d'un composé optiquement actif.

1) Sachant que l'opération de réduction ne modifie pas le squelette de la molécule, en déduire toutes les formules développées possibles de A.

2) Quelle information pouvez-vous déduire de l'existence d'une activité optique pour A ? En déduire les possibilités restantes pour A.

B.5. On observe qu'une solution diluée de A, en solution dans un mélange éthanol/eau contenant de l'hydroxyde de sodium molaire, a un pouvoir rotatoire qui décroît progressivement jusqu'à s'annuler. Lorsqu'on analyse la solution finale, on observe qu'elle ne contient que A et son énantiomère A'.

1) Comment appelle-t-on un tel mélange optiquement inactif ?

2) On étudie ici l'action des ions OH^- sur les dérivés carbonylés.

a) Pourquoi n'observe-t-on pas d'addition nucléophile de OH^- sur >C=O ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2865 - Wadifa Info - page 4/6

b) Quelle est la réaction de OH^- sur un groupe tel que >CH–C=O ?

c) Comment pouvez-vous justifier qu'une base aussi "faible" (en chimie organique) que l'ion hydroxyde puisse conduire à une base aussi "forte" que l'espèce obtenue ci-dessus ? (On développera sa structure, et précisera sa stabilité en utilisant la notion de mésomérie).

3) En l'absence de réactif électrophile ajouté au mélange de dérivé carbonylé >CH–C=O et d'hydroxyde de sodium, il peut se produire une réaction de condensation. Comment s'appelle-t-elle ? Ecrire son mécanisme. Pourquoi évite-t-on ici cette réaction, en milieu très dilué ?

4) La diminution de l'activité optique de A ne peut s'expliquer que pour une seule des structures écrites au B.4.2) ; laquelle, et pourquoi ?

wadifa-info.com نماذج المباريات من موقع وظيفة إنفو

Source: www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/2865 - Wadifa Info - page 5/6

Wadifa Info

www.wadifa-info.com

Le sujet suivant à préparer — **النموذج التالي للتحضير**

نموذج مباراة ولوج سلك التكوين الأساسي - المدرسة الوطنية العليا للإدارة - دورة 26 نونبر 2016 -

Modèle de concours d'accès au cycle de formation initiale – École Nationale Supérieure de l'Administration – 26 novembre

www.wadifa-info.com/fr/modele-concours/640

Chaîne WhatsApp — **قناة واتساب**

المباريات الجديدة والنتائج كل يوم

Nouveaux concours et résultats chaque jour

wadifa-info.com/wa

Chaîne YouTube — **قناة يوتيوب**

امتحانات تجريبية بالتصحيح، بالدارجة

Examens blancs corrigés, expliqués en darija

youtube.com/@wadifainfo

Envoyer à un ami — **أرسل النموذج لصديق**

شارك هذا النموذج على واتساب مع من يحضّر معك

Partagez ce sujet sur WhatsApp

wa.me