

SELECTION FESIC

ADMISSION en 1ère ANNEE du 1er CYCLE 2009

EPREUVE DE CHIMIE

Samedi 16 mai 2009 de 10h.45 à 12h.15

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

L'usage de la calculatrice est **interdit** ainsi que tout document ou formulaire.

L'épreuve comporte 16 exercices indépendants. Vous ne devez en traiter que 12 maximum. Si vous en traitez davantage, **seuls les 12 premiers** seront corrigés.

Un exercice comporte 4 affirmations repérées par les lettres a, b, c, d. Vous devez indiquer pour chacune d'elles si elle est vraie (V) ou fausse (F).

Un exercice est considéré comme traité dès qu'une réponse à une des 4 affirmations est donnée (l'abstention et l'annulation ne sont pas considérées comme réponse).

Toute réponse exacte rapporte un point.

Toute réponse inexacte entraîne le retrait d'un point.

L'annulation d'une réponse ou l'abstention n'est pas prise en compte, c'est-à-dire ne rapporte ni ne retire aucun point.

Une bonification d'un point est ajoutée chaque fois qu'un exercice est traité correctement en entier (c'est-à-dire lorsque les réponses aux 4 affirmations sont exactes).

L'attention des candidats est attirée sur le fait que, dans le type d'exercices proposés, une lecture attentive des énoncés est absolument nécessaire, le vocabulaire employé et les questions posées étant très précis.

INSTRUCTIONS POUR REMPLIR LA FEUILLE DE REPONSES

Les épreuves de la Sélection FESIC sont des questionnaires à correction automatisée. Votre feuille sera corrigée automatiquement par une machine à lecture optique. Vous devez suivre scrupuleusement les instructions suivantes :

Pour remplir la feuille de réponses, vous devez utiliser un stylo bille ou une pointe feutre de couleur noire ou bleue. Ne jamais raturer, ni gommer, **ni utiliser un effaceur**. Ne pas plier ou froisser la feuille.

1. Collez l'étiquette code-barres qui vous sera fournie (le code doit être dans l'axe vertical indiqué). Cette étiquette, outre le code-barres, porte vos nom, prénom, numéro de table et matière. Vérifiez bien ces informations.

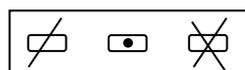
Exemple :



2. Noircissez les cases correspondant à vos réponses :



Faire



Ne pas faire

Pour modifier une réponse, il ne faut ni raturer, ni gommer, ni utiliser un effaceur. Annuler la réponse par un double marquage (cocher F et V) puis reporter la nouvelle réponse éventuelle dans la zone tramée (zone de droite). La réponse figurant dans la zone tramée n'est prise en compte que si la première réponse est annulée. Les réponses possibles sont :

V	F	V	F	
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	vrai
<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	faux
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	abstention
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	abstention
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	vrai
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	faux
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	abstention

Attention : vous ne disposez que d'une seule feuille de réponses. En cas d'erreur, vous devez annuler votre réponse comme indiqué ci-dessus. Toutefois, en cas de force majeure, une seconde feuille pourra vous être fournie par le surveillant.

Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

H	C	O	K	Ca	Pb	Zn	N
1,0	12,0	16,0	39,0	40,0	208,0	65,0	14,0

Exercice n°1

En solution aqueuse, on étudie la réaction des ions iodure $I^-_{(aq)}$ avec les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$. Cette transformation est modélisée par l'équation chimique : $S_2O_8^{2-}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2SO_4^{2-}_{(aq)}$.

- Les ions iodure I^- sont oxydants.
- La solution devient brune au fur et à mesure que la réaction progresse.

On réalise trois expériences, à volume constant, pour différentes concentrations initiales en réactifs et à différentes températures. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau ci-dessous :

numéro de l'expérience	1	2	3
$[S_2O_8^{2-}]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
$[I^-]_0$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
température θ ($^\circ\text{C}$)	20	20	35

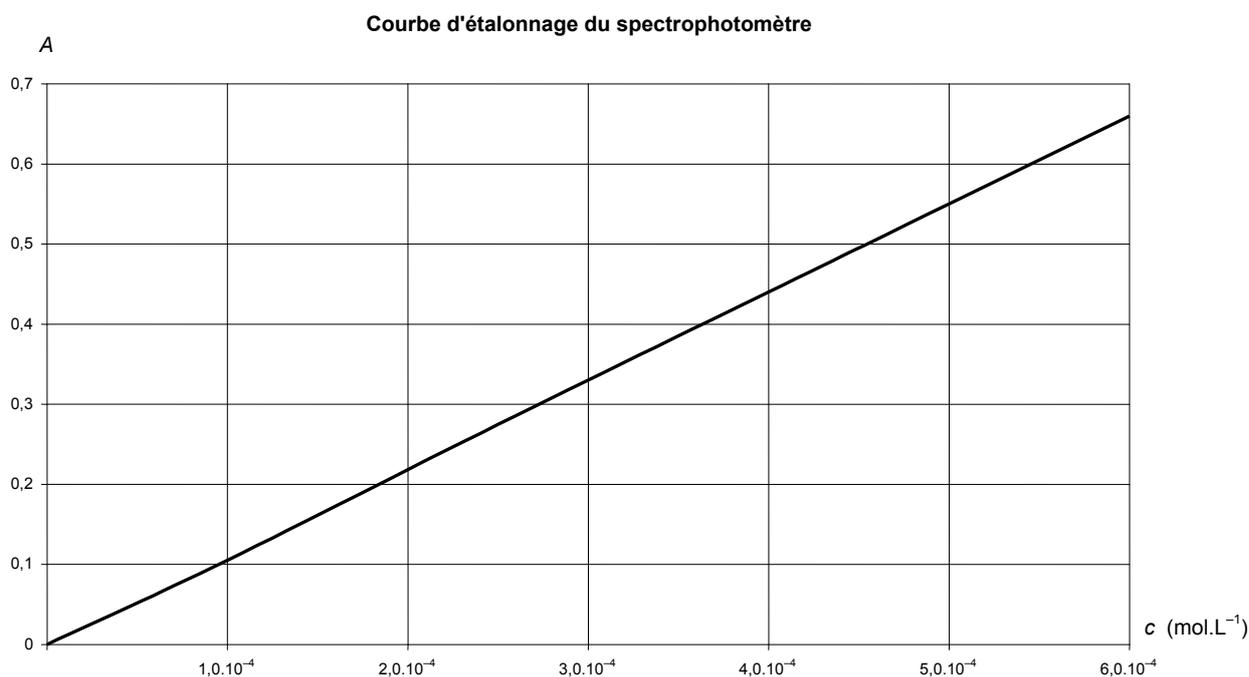
- A la date t_∞ , les milieux réactionnels 1 et 3 ont la même coloration.
- La concentration finale du diiode I_2 , dans le cas de l'expérience 2, est $[I_2]_\infty = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice n°2

On plonge une lame de zinc $Zn_{(s)}$ dans une solution aqueuse d'ions triiodure $I_{3(aq)}^-$. La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique : $Zn_{(s)} + I_{3(aq)}^- = Zn_{(aq)}^{2+} + 3I_{(aq)}^-$.

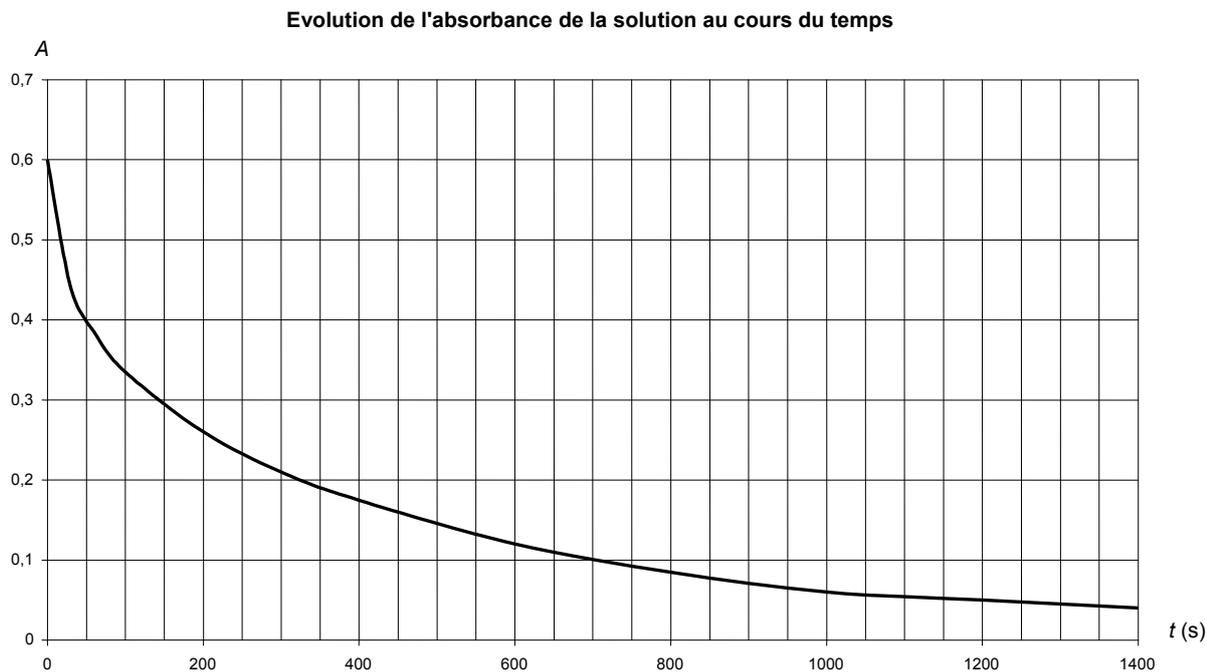
Sachant que l'espèce chimique $I_{3(aq)}^-$ est colorée, on peut effectuer le suivi spectrophotométrique de cette réaction.

Préalablement aux mesures, on emploie des solutions de concentrations c connues en ions triiodure $I_{3(aq)}^-$, dont on mesure l'absorbance. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'étalonnage suivante :



- La courbe d'étalonnage obtenue peut être utilisée à n'importe quelle longueur d'onde, pourvu que celle-ci se situe dans le spectre visible.
- Le coefficient directeur de la courbe d'étalonnage est égal à 1,1 S.I..

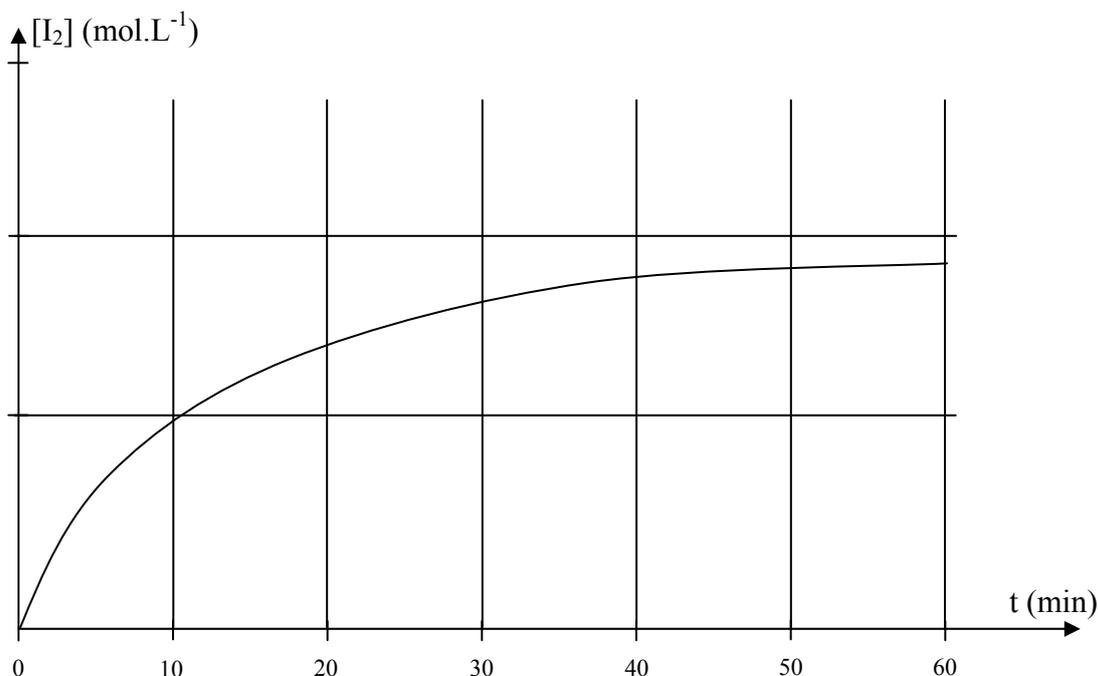
On mesure l'absorbance A de la solution d'ions triiodure dans laquelle on a plongé la lame de zinc. L'évolution de cette absorbance au cours du temps est donnée par la courbe suivante :



- c) A la date $t_0 = 0$ s, la vitesse volumique de la réaction est nulle.
- d) A la date $t_1 = 300$ s, la vitesse volumique de la réaction a pour ordre de grandeur $v = 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Exercice n°3

On étudie, à 20°C, la cinétique en milieu acide de la réaction de l'eau oxygénée $H_2O_{2(aq)}$ avec les ions iodure $I^-_{(aq)}$. Il s'agit d'une transformation totale qui produit du diiode et de l'eau. L'acide est en excès. Les concentrations initiales des réactifs sont : $[H_2O_2]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[I^-]_0 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.



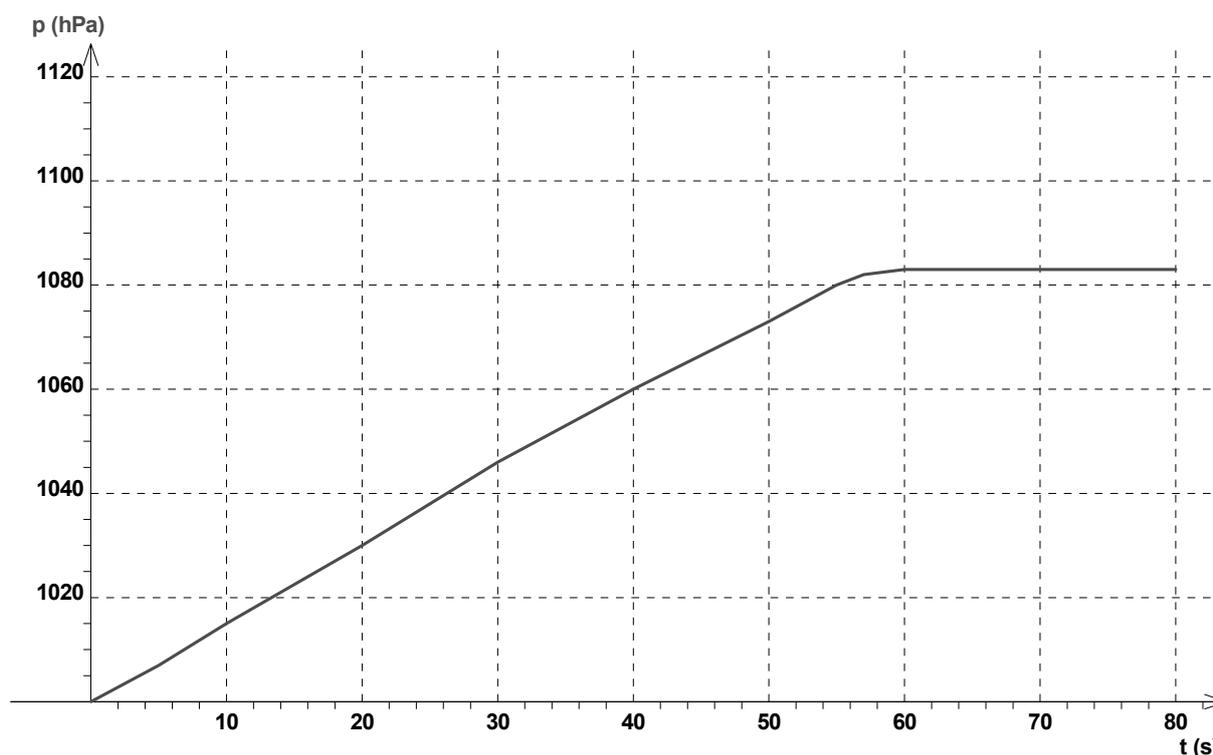
- Les ions oxonium H_3O^+ sont des réactifs dans cette transformation chimique.
- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est le réactif limitant.
- La vitesse volumique de réaction peut s'écrire $v = -2 \cdot \frac{d[I^-]}{dt}$, si l'avancement x de la réaction est défini de la manière suivante : $x = n_{I_2}$ formé.
- La courbe $[I_2] = f(t)$ obtenue tend asymptotiquement vers la concentration $[I_2]_\infty = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°4

A température constante θ , on suit la cinétique de l'évolution de 78 mg de potassium solide $K_{(s)}$ plongé dans un excès d'eau distillée. Il y a formation de dihydrogène, d'ions potassium $K_{(aq)}^+$ et d'ions hydroxyde au cours de la réaction. La transformation est totale.

La réaction a lieu dans une enceinte fermée et thermostatée. La cinétique est suivie par mesure de la pression totale dans l'enceinte. La courbe $p = f(t)$ est donnée ci-dessous. La valeur de la pression totale p dans l'enceinte en fin de réaction est égale à 1083 hPa.

Données : $\theta = 27^\circ\text{C}$; $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.



- La pression totale p dans l'enceinte est proportionnelle à la quantité de dihydrogène formée.
- La quantité de matière de dihydrogène formé est égale à la quantité de matière de potassium consommé.
- La quantité de matière de dihydrogène formé en fin de réaction est égale à 1 mmol.
- Le volume de gaz dans l'enceinte est de 300 cm^3 .

Exercice n°5

A l'aide d'un montage à reflux, on chauffe à 70°C , un mélange constitué par 1 mol d'acide éthanoïque et de 1 mol de butan-2-ol. On suit l'avancement de la réaction et lorsque l'équilibre est atteint, on constate que le taux d'avancement final a pour valeur : $\tau_f = 0,60$.

- Le nom systématique de l'ester obtenu est éthanoate de butyle.
- Le quotient initial de la réaction est égal à 1.
- La valeur de la constante d'équilibre de la réaction est égale à 0,36.
- L'état d'équilibre de la réaction est atteint plus rapidement en augmentant la température.

Exercice n°6

Cette étiquette est collée sur la bouteille d'une solution aqueuse de base notée B qu'un laborantin vient de préparer en dissolvant 1,2 g de cette base pure dans de l'eau distillée selon l'équation modélisée par :

$$B_{(aq)} + H_2O_{(l)} = BH^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$$

Solution aqueuse de base : B
Volume : 3 litres
Concentration de la solution : $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
pH = 11 à 25°C

Données : $pK_e = 14$ à 25°C ; $\log 9 = 0,95$.

- En solution aqueuse la base B est totalement dissociée.
- La masse molaire de la base B est égale à $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- La constante d'acidité du couple $BH^+(aq) / B(aq)$ est égale à la constante d'équilibre de la réaction entre la base B et l'eau.
- A 25°C, le pK_a du couple $BH^+(aq) / B(aq)$ est égal à 10.

Exercice n°7

A la température $\theta_2 = 37^\circ\text{C}$, le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 2,4 \times 10^{-14}$.

Données : $\log 2,4 \times 10^{-14} = -13,6$; $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C.

- A cette température θ_2 , le pH de l'eau pure est $pH = 6,8$.

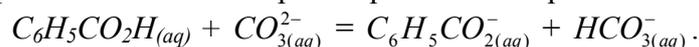
La salive a un pH de 6,85 à 37°C.

- La salive est basique à 37°C.
- Lorsque la température passe de $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ à $\theta_2 = 37^\circ\text{C}$, la concentration en ions hydroxyde HO^- augmente dans l'eau pure.
- Lors de l'étalonnage d'un pH-mètre, on doit prendre en compte la température de la solution dont on veut mesurer le pH.

Exercice n°8

On réalise un mélange contenant de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H_{(aq)}$, des ions hydrogencarbonate $HCO_3^-_{(aq)}$, des ions benzoate $C_6H_5CO_2^-_{(aq)}$ et des ions carbonate $CO_3^{2-}_{(aq)}$. Le volume total du mélange est $V = 100$ mL. Les quantités de chacune des espèces dissoutes sont égales, et valent $n = 0,100$ mol.

La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique :



Données : A $25^\circ C$, $pK_{a1}(C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-) = 4,2$

$pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$

- a) Le quotient de cette réaction s'écrit : $Q_r = \frac{[C_6H_5CO_2^-][HCO_3^-]}{[C_6H_5CO_2H][CO_3^{2-}]}$.
- b) Le quotient initial de réaction est $Q_{r,i} = 1$.
- c) La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{-6,1}$.
- d) La réaction qui se produit forme de l'acide benzoïque.

Exercice n°9

Sur un catalogue de vente de produits chimiques on peut lire, concernant le benzoate de sodium : la température de fusion du benzoate de sodium est $\theta_{fus} = 300^\circ C$.

- a) A $25^\circ C$ le benzoate de sodium pur est liquide.
- b) La fusion est une transformation chimique.

Un bécher contient un volume $V = 100$ mL d'une solution aqueuse de benzoate de sodium ($C_6H_5COO^-_{(aq)} + Na^+_{(aq)}$) de concentration en soluté apporté $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

On ajoute dans ce bécher un volume $V' = 5,0$ mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique de même concentration c .

La transformation chimique obtenue est considérée comme une réaction totale.

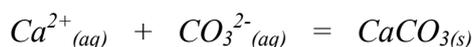
Données : pK_a (acide benzoïque/ ion benzoate) = 4,2 à $25^\circ C$

$\log 19 = 1,3$

- c) Dans l'état final, il reste des ions benzoate.
- d) Le pH du mélange est égal à 5,5.

Exercice n°10

On verse un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de chlorure de calcium ($\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2 \text{Cl}^{-}_{(aq)}$), de concentration molaire en soluté apporté $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, dans un volume $V_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de carbonate de sodium ($2\text{Na}^{+}_{(aq)} + \text{CO}_3^{2-}_{(aq)}$), de concentration molaire en soluté apporté $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On observe alors la formation d'un précipité blanc de carbonate de calcium. La transformation est modélisée par la réaction chimique d'équation :

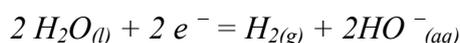


La valeur de la constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^8$.

- Le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau.*
- Le quotient initial de la réaction a pour valeur $Q_{r,i} = 400$.*
- La concentration en ions carbonate à l'équilibre est $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{éq}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.*
- Le précipité pesé après passage à l'étuve a une masse de 100 mg.*

Exercice n°11

Une unité de fabrication de dihydrogène par électrolyse de l'eau, de puissance 2,2 MW, fabrique 450 m^3 à l'heure de ce gaz (volume rapporté aux conditions de température et de pression où le volume molaire des gaz est de 25 L.mol^{-1}). L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium de formule chimique ($\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{HO}^{-}_{(aq)}$). La force électromotrice de l'électrolyseur est de 1,8 V. A l'une des électrodes, on a la demi-équation électronique suivante :



Donnée : 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C.mol}^{-1}$.

- L'eau est l'oxydant du couple rédox auquel appartient le dihydrogène.*
- Le dihydrogène apparaît à la cathode de l'électrolyseur.*
- La quantité de matière de dihydrogène produite est égale à 9 kmol par heure.*
- La charge ayant circulé dans l'électrolyseur en une heure est environ égale à $3,6 \times 10^9 \text{ C}$.*

Exercice n°12

On électrolyse, pendant une durée $\Delta t = 10$ min, une solution aqueuse de nitrate de plomb (II) ($Pb_{(aq)}^{2+} + 2NO_{3(aq)}^{-}$) entre deux électrodes de plomb.

- On réalise une électrolyse à anode soluble.
- L'électrode reliée à la borne positive du générateur est l'anode.
- La masse de l'électrode reliée à la borne négative diminue au cours de l'électrolyse.

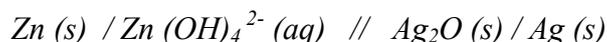
La variation de masse est $|\Delta m| = 20,8$ g durant les 10 minutes de l'électrolyse.

Donnée : 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5$ C.mol⁻¹.

- L'intensité du courant d'électrolyse est environ égale à 16,7 A.

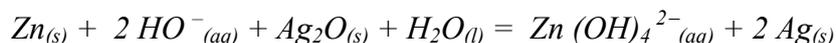
Exercice n°13

Les piles utilisées pour alimenter les montres sont souvent des piles à l'oxyde d'argent modélisées par :



L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée de potasse de formule ($K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$).

L'équation de réaction modélisant la transformation chimique de fonctionnement de la pile est :



Données : 1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5$ C.mol⁻¹ ; $1,8 \times 6,5 \cong 12$

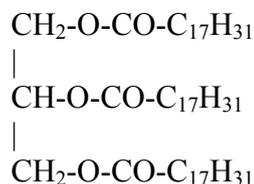
- Ce type de pile est une pile saline.
- Le pôle positif de cette pile est réalisé par l'électrode de zinc.

La masse de l'électrode de zinc est égale à 0,12 g. Le zinc est le réactif limitant.

- La capacité de cette pile est égale à 100 mA.h.
- La pile en fonctionnement est un système à l'équilibre.

Exercice n°14

L'huile de colza est constituée essentiellement de trilinoléate de glycéryle de formule :



Le trilinoléate de glycéryle s'hydrolyse naturellement au cours du temps en libérant de l'acide linoléique, ce qui peut rendre l'huile inconsommable.

Afin de vérifier la teneur massique en acide, on réalise le dosage acide-base suivant : dans un erlenmeyer, on mélange 10 g d'huile de colza, 10 mL d'éthanol et quelques gouttes d'indicateur coloré ; puis on réalise, à 25°C, le titrage de l'acide linoléique contenu dans le mélange par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le virage est obtenu pour un volume équivalent $V_E = 4,0 \text{ mL}$.

Données : la masse molaire de l'acide linoléique est $M = 280 \text{ g.mol}^{-1}$;
 pK_a (acide linoléique) = 7,6.

Indicateur coloré	Zone de virage et couleurs
Rouge de méthyle	Rouge 4,4---6,2 jaune
Bleu de bromothymol	Jaune 6,0---7,6 bleu
Phénolphtaléine	Incolore 8,2---10,0 rose

- a) *L'hydrolyse de l'huile libère du glycérol.*
 b) *L'éthanol est un réactif de la réaction de titrage.*

Pour être consommable cette huile ne doit pas contenir plus de 1% en masse d'acide.

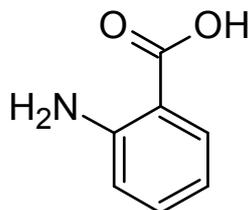
- c) *L'huile est consommable.*
 d) *Parmi les indicateurs colorés cités ci dessus, la phénolphtaléine est adaptée au dosage.*

Exercice n°15

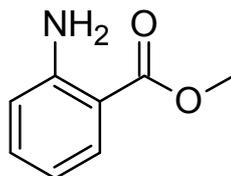
Pour parfumer les gâteaux et les crèmes, les pâtisseries utilisent de la fleur d'oranger qui peut être obtenue artificiellement à partir d'acide anthranilique et de méthanol.

Au laboratoire, on réalise un montage à reflux avec un mélange stœchiométrique des deux réactifs en présence d'acide sulfurique et de quelques grains de pierre ponce. Grâce à un dispositif approprié on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Données : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: M (acide anthranilique) : 137 ; M (méthanol) : 32.
Masse volumique du méthanol : $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Formule topologique de l'acide anthranilique :



a) La formule topologique de la fleur d'oranger est :



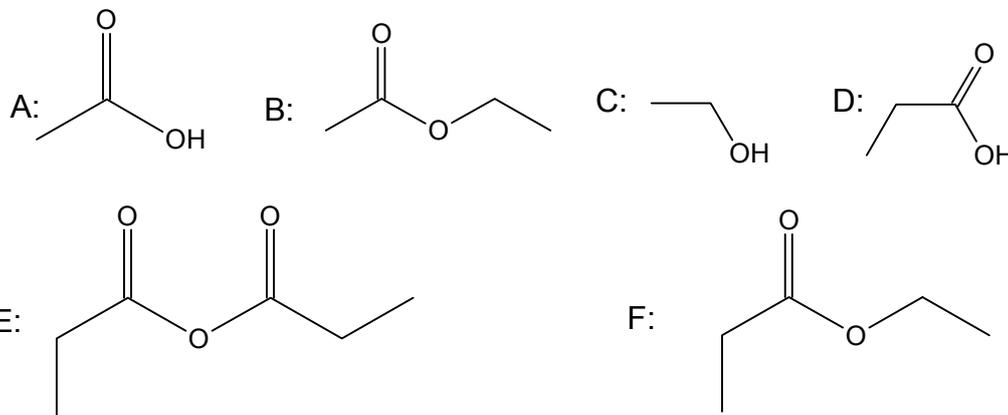
b) Pour obtenir 1,51 kg d'arôme de fleur d'oranger il faut environ 0,4 L de méthanol.

c) L'acide sulfurique est un facteur cinétique.

d) L'élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation augmente la vitesse de la transformation.

Exercice n°16

On considère la liste des molécules de formules topologiques suivantes :



Données : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{éthanol}) = 60$; $M(\text{F}) = 102$.
Masse volumique de l'éthanol : $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

a) *Le nom de la molécule B est méthanoate d'éthyle.*

Il existe deux méthodes pour préparer le composé F à partir des réactifs présents dans la liste. Dans ces deux méthodes les proportions des réactifs sont équimolaires et la température est la même.

La première méthode (méthode n°1) conduit à un rendement de 60% et il faut attendre plusieurs jours pour que l'avancement n'évolue plus.

La seconde méthode (méthode n°2) conduit à un rendement de 90% au bout de quelques heures.

Dans la méthode n°1 :

b) *La transformation chimique ayant lieu fait intervenir les réactifs C et D.*

c) *A partir de 300 mL d'alcool, il se forme environ 4 g de produit F.*

Dans la méthode n°2 :

d) *La transformation chimique ayant lieu se traduit par l'équation de réaction : $E + C = F + D$.*