

BANQUE D'ÉPREUVES FESIC

ADMISSION en 1^{ère} ANNEE du 1^{er} CYCLE 2012

ÉPREUVE DE CHIMIE

Samedi 12 mai 2012 de 10h45 à 12h15

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.

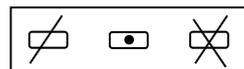
Exemple :



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="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	vrai
<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	faux
<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	abstention
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	abstention
<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	vrai
<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	faux
<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	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 molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

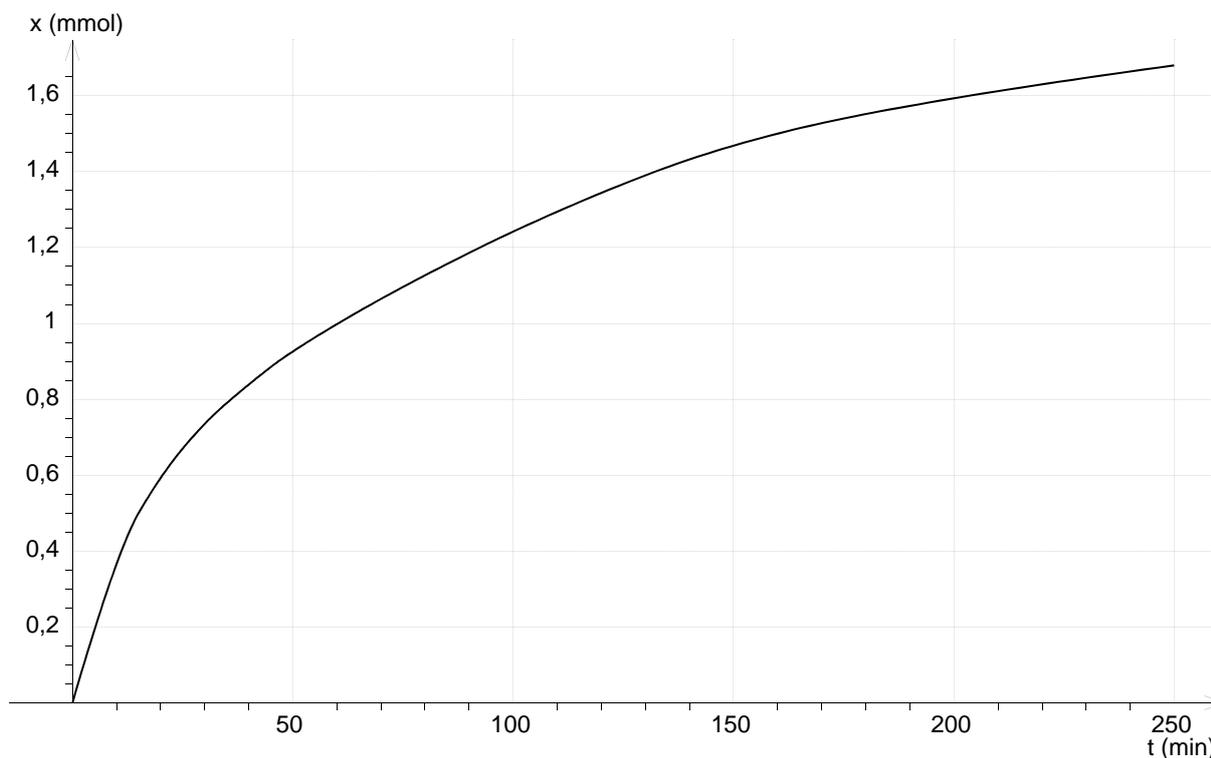
H	C	N	O	Na	K	Ca	Cr	Cu	Cd	Pb
1,0	12,0	14,0	16,0	23,0	39,1	40,1	52,0	63,5	112,4	207,2

Exercice n°1

L'urée, de formule $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, se décompose en milieu aqueux et conduit, au cours d'une réaction lente et totale, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- . La décomposition de l'urée est modélisée par l'équation chimique :



Une étude cinétique a permis d'obtenir la courbe ci-dessous, où x est l'avancement de la réaction de décomposition de l'urée, exprimé en mmol. Cette étude a été réalisée dans un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et maintenue dans un bain marie à $45 \text{ }^\circ\text{C}$.



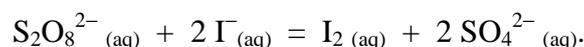
- L'expression de la vitesse volumique de réaction est $v = \frac{d[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]}{dt}$.
- L'avancement maximal est $x_{\text{max}} = 1,7 \text{ mmol}$.
- L'avancement à la date $t = 3t_{1/2}$ est égale à $1,35 \text{ mmol}$.
- A la date $t = 200 \text{ min}$, le taux d'avancement de la réaction est égal à 80% .

Exercice n°2

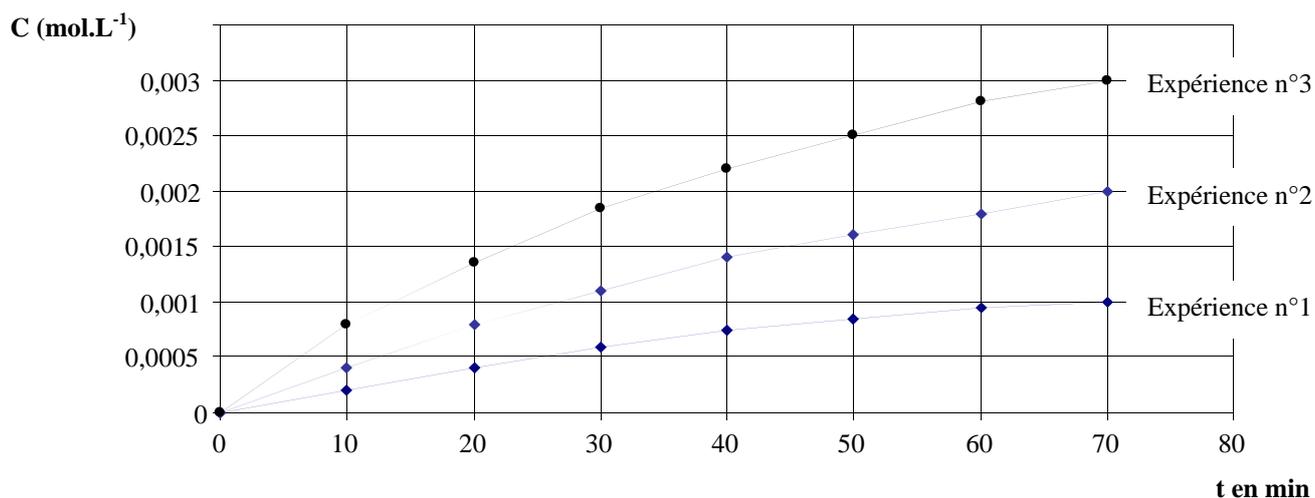
On étudie la cinétique lente et totale des ions iodure $\Gamma_{(aq)}$ sur les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}_{(aq)}$. Pour cela on suit l'évolution d'un mélange obtenu à partir de 100 mL d'une solution aqueuse de peroxydisulfate de potassium ($2K^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c = 6,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution aqueuse d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + \Gamma_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c' = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans trois expériences de conditions différentes :

- Expérience n°1 : le mélange est maintenu à la température Θ_1 ;
- Expérience n°2 : le mélange est maintenu à la température Θ_2 avec $\Theta_2 > \Theta_1$;
- Expérience n°3 : on a ajouté quelques gouttes d'une solution aqueuse contenant des ions fer (III) au mélange maintenu à la température Θ_2 .

La transformation est modélisée par l'équation chimique :



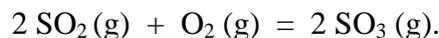
Le graphe ci-dessous donne les concentrations en diiode C formé en fonction du temps t selon les expériences.



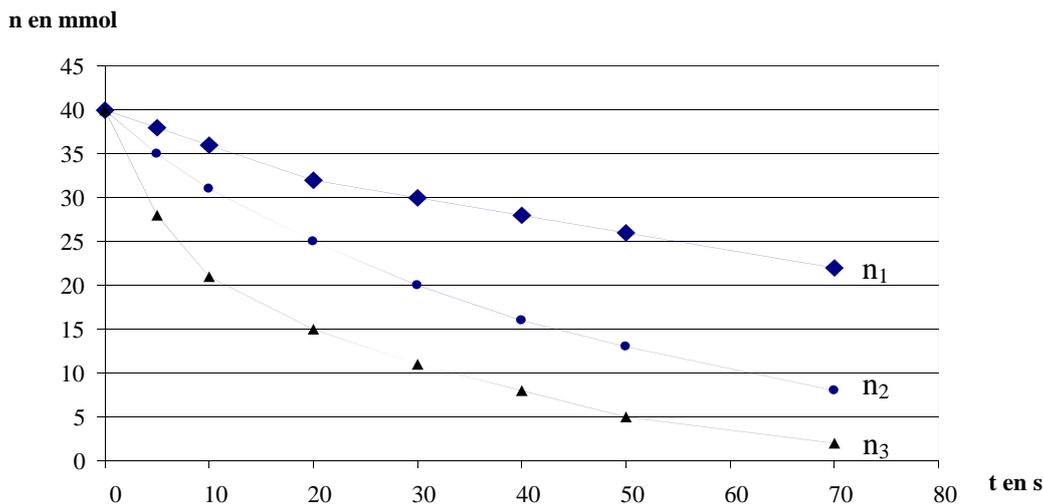
- La vitesse d'apparition du diiode $I_{2(aq)}$ croît avec la température.
- Les ions fer (III) catalysent la transformation étudiée.
- Les courbes n°1 et n°2 n'atteindront pas la même limite que la courbe n°3.
- Pour l'expérience n°3 le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 50 \text{ min}$.

Exercice n°3

On étudie, dans une enceinte fermée, la réaction du dioxyde de soufre SO_2 sur le dioxygène O_2 . La réaction, considérée comme totale, donne du trioxyde de soufre SO_3 . La transformation est modélisée par l'équation chimique :



Les courbes ci-dessous représentent des variations de quantités de matière en fonction du temps.



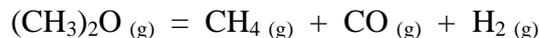
Les quantités de matière initiales n_0 (SO_2) et n_0 (O_2) sont égales.

La courbe $n_2 = f(t)$ correspond à l'évolution au cours du temps de la quantité de matière de dioxyde de soufre.

- Le mélange est réalisé dans les conditions stœchiométriques.
- La quantité de matière maximale de trioxyde de soufre formée est égale à 20 mmol.
- Le temps de demi réaction $t_{1/2} = 30$ s.
- La courbe n_3 peut représenter l'évolution de la quantité de matière de dioxygène au cours du temps.

Exercice n°4

L'oxyde de méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ gazeux se décompose et conduit au cours d'une réaction lente et totale à la formation de méthane CH_4 , de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène H_2 . La transformation est modélisée par l'équation chimique :



On suit la cinétique de cette décomposition à température constante. Pour cela, on introduit une mole d'oxyde de méthyle dans une enceinte vide, fermée et thermostatée, de volume constant V .

A l'état initial, la pression dans l'enceinte est $P_0 = 0,400$ bar. Au bout de 10 secondes, la pression des gaz contenus dans l'enceinte est $P = 0,410$ bar.

- a) La pression initiale P_0 peut être calculée par $P_0 = \frac{R.T}{V}$.
- b) A l'état final, la pression dans l'enceinte est égale à 1,600 bar.

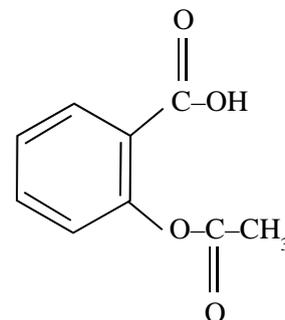
On définit l'avancement $x(t)$ de la réaction de telle sorte que $x(t) = n(\text{H}_2)$ formé à l'instant t .

- c) L'expression de la pression dans l'enceinte à un instant t est $P = P_0 + 2.x(t) \cdot \frac{R.T}{V}$.
- d) Au bout de 10 secondes, l'avancement de la réaction est égal à 0,0125 mol.

Exercice n°5

On souhaite doser la quantité d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine. Celui-ci est dissous dans de l'eau distillée pour donner une solution S_0 de volume V_0 .

L'acide acétylsalicylique (aspirine, noté HA) a la formule ci-contre :



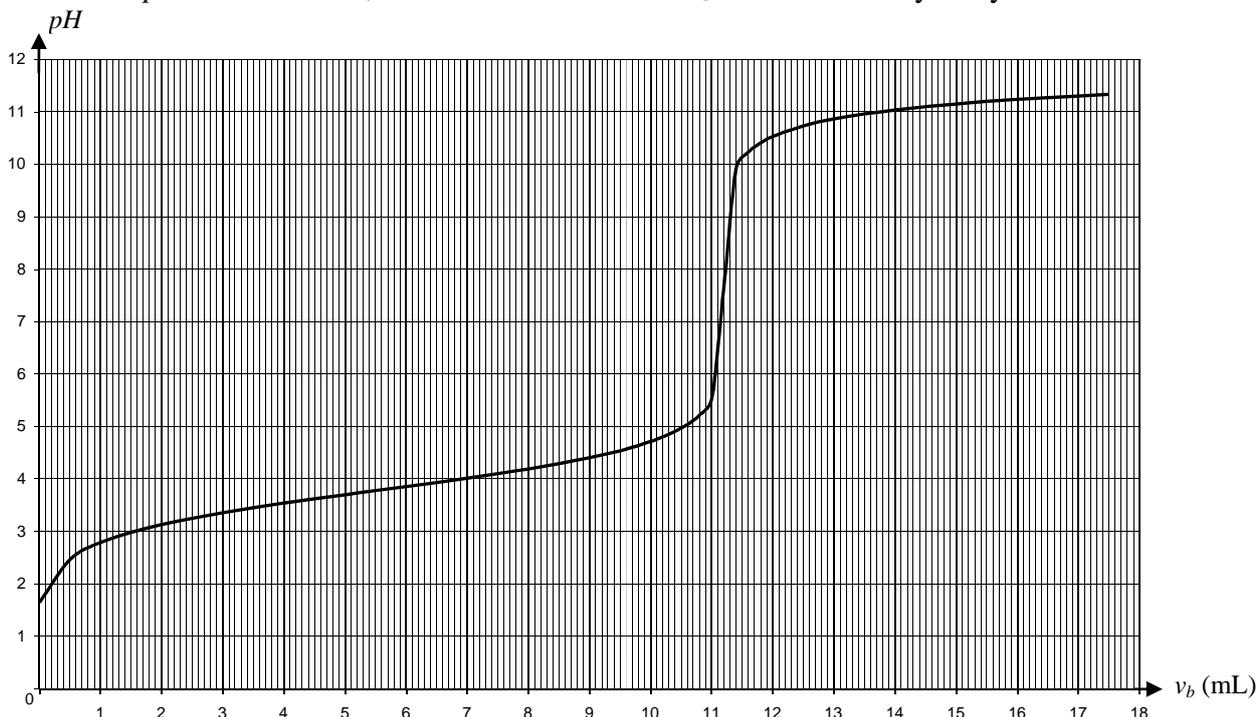
Données : constante d'acidité du couple HA/A^- : $pK_a = 3,6$; $\frac{5}{11,2} = 0,45$.

a) *L'aspirine contient une fonction anhydride d'acide.*

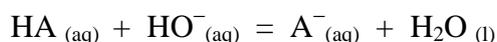
La solution S_0 a un pH égal à 2,8.

b) *L'espèce prédominante du couple HA/A^- est la forme acide HA.*

On prélève un volume $V_a = 5,0$ mL de la solution S_0 d'aspirine préparée précédemment et on le dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$), de concentration molaire en soluté apporté $c_b = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le titrage est suivi par pH-métrie. On obtient la courbe ci-dessous, qui représente l'évolution du pH de la solution, en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium versée.



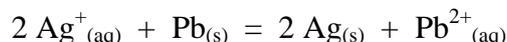
c) *L'équation de la réaction de dosage est :*



d) *La concentration de la solution S_0 d'acide acétylsalicylique est $c_a = 0,45$ mol.L⁻¹.*

Exercice n°6

En solution aqueuse, le plomb métallique Pb et les ions argent Ag^+ réagissent pour former des ions plomb Pb^{2+} et de l'argent métallique Ag. La transformation est modélisée par l'équation chimique :



A 25°C, la constante d'équilibre de cette réaction est égale à 3.10^{31} .

On réalise le mélange, en solution aqueuse, d'une mole d'ions plomb, d'une mole d'ions argent, d'une mole d'argent métallique et d'une mole de plomb métallique. On obtient une solution de 500 mL.

- Le quotient initial de la réaction est $Qr_i = 1$.
- La réaction va s'effectuer dans le sens direct de l'équation ci-dessus.
- La réaction peut être considérée comme quasi-totale.
- A l'équilibre, il y a 2 moles d'argent métallique.

Exercice n°7

La réaction entre l'acide acétique et l'éthanol a un taux d'avancement à l'équilibre de 67 % lorsque les réactifs sont en proportions stœchiométriques (mélange équimolaire dans le cas de cette réaction).

Données : $x^2 - 4x + \frac{8}{3} \approx (x-0,85)(x-3,15)$; $\frac{0,67}{0,33} = 2$.

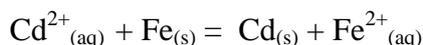
- L'ester produit est l'éthanoate d'éthyle.
- La constante d'équilibre de la réaction d'estérification s'écrit : $K = \frac{[\text{Ester}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}} [\text{Alcool}]_{\text{éq}}}$.
- La constante d'équilibre de cette réaction d'estérification est égale à 4.
- Si on réalise un mélange initial de 1 mol d'acide éthanoïque et 2 mol d'alcool, le taux d'avancement à l'équilibre est de 85 %.

Exercice n°8

On prépare la solution aqueuse S en mélangeant :

- 0,28 g de poudre de fer Fe ;
- 0,56 g de cadmium Cd ;
- 10 mL d'une solution aqueuse de sulfate de fer (II) ($\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$;
- 10 mL d'une solution aqueuse de chlorure de cadmium ($\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

La transformation est modélisée par l'équation chimique :



On donne, à 25°C, la constante de cette réaction: $K = 20$.

Donnée : $21 \times 0,90 = 19$.

- A l'équilibre l'avancement final est $x_f = 0,90 \text{ mmol}$.*
- A l'équilibre la masse de cadmium a doublé.*

A l'équilibre, on ajoute au système S précédent quelques cristaux de chlorure de cadmium. On obtient le mélange S'.

- Le système chimique évolue spontanément dans le sens inverse de l'équation ci-dessus.*

Au nouvel équilibre, on ajoute au mélange S' précédent un peu de poudre de fer.

- Le système chimique reste à l'équilibre.*

Exercice n°9

On désire déterminer le pourcentage massique en soude NaOH d'un déboucheur de canalisation. Pour cela, on dilue 50 fois la solution commerciale de déboucheur. On obtient 1,0 L de solution diluée.

On effectue le dosage de 10,0 mL de cette solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire en soluté apporté $c_a = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence est égal à 5,0 mL.

Données : densité du déboucheur : $d = 1,1$; $11 \times 9 \approx 100$;
masse molaire moléculaire de la soude : $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

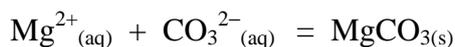
- La dilution nécessite une éprouvette graduée de 20 mL.*
- La solution commerciale de déboucheur a une concentration molaire égale à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.*
- La solution commerciale de déboucheur contient environ 9% en masse d'hydroxyde de sodium.*
- Le dosage peut être suivi par conductimétrie.*

Exercice n°10

On réalise un mélange à partir d'un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium ($\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c_1 = 0,10$ mol.L⁻¹ et d'un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution aqueuse de carbonate de sodium ($2 \text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $c_2 = 0,10$ mol.L⁻¹.

On observe alors une précipitation du carbonate de magnésium MgCO_3 .

La transformation est modélisée par l'équation chimique :



On donne la constante de cette réaction à 25°C : $K = 10^5$.

- La concentration effective des ions magnésium et des ions carbonate dans le mélange initial est la même.*
- L'expression du quotient de la réaction de précipitation est $Q_r = [\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}][\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}]$.*
- Le quotient initial de la réaction de précipitation est $Q_{r,i} = 4,0 \cdot 10^2$.*
- La concentration effective en ions carbonate à l'équilibre est $[\text{CO}_3^{2-}]_f = 0,050$ mol.L⁻¹.*

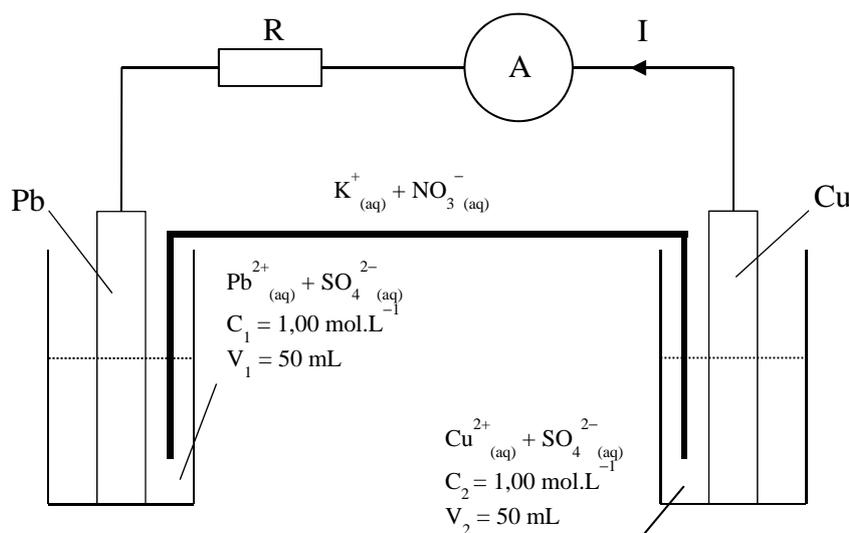
Exercice n°11

Une lame de plomb Pb de masse totale 100,0 g est à demi immergée dans une solution aqueuse de sulfate de plomb ($\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$). Une lame de cuivre Cu de masse totale 100,0 g est à demi immergée, de même, dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$).

Les demi-piles ainsi constituées sont reliées par un pont électrolytique contenant une solution aqueuse de nitrate de potassium ($\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$).

On réalise alors le circuit schématisé ci-dessous.

L'ampèremètre indique que le courant dans le circuit extérieur circule de la lame de cuivre vers la lame de plomb.



Données : Couples redox intervenant dans la pile : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}$; $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Pb}_{(\text{s})}$
1 Faraday : $F \approx 1,0 \cdot 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- La lame de cuivre constitue la borne négative.
- Le plomb est oxydé.
- Le réactif limitant est l'ion plomb.
- La quantité maximale débitée par la pile est $Q_{\text{max}} \approx 1,0 \cdot 10^4 \text{ C}$.

Exercice n°12

On dépose une couche de chrome Cr sur un tube T d'acier de bicyclette pour le protéger de l'oxydation. Pour le tube T, la masse du dépôt de chrome est égale à 1,04 g. Le dépôt est effectué par électrolyse d'une solution aqueuse de sulfate de chrome (III) dans laquelle on fait passer un courant continu d'intensité constante $I = 10 \text{ A}$.

Données : Couple redox intervenant dans l'électrolyse : $\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Cr}_{(\text{s})}$;
1 Faraday : $F \approx 1,0 \cdot 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Le dépôt de chrome s'effectue à l'anode.
- Dans l'état final, la quantité de matière de chrome déposé est $n_{\text{Cr}} = 0,020 \text{ mol}$.
- La charge ayant circulé pendant l'électrolyse est $Q = n_{\text{Cr}} F$
- La durée de l'électrolyse doit être d'environ 200 s.

Exercice n°13

On réalise l'électrolyse, entre deux électrodes inattaquables de graphite, de 200 mL d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique de formule ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans l'eau, cet acide est totalement ionisé.

On observe à une électrode le dégagement d'un gaz qui déclenche une légère détonation à l'approche d'une flamme et à l'autre électrode l'apparition d'une coloration jaune.

Données : Couples redox intervenant dans l'électrolyse :



$$\log 3,2 \approx 0,50 ; 1 \text{ Faraday} : F \approx 1,0 \cdot 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

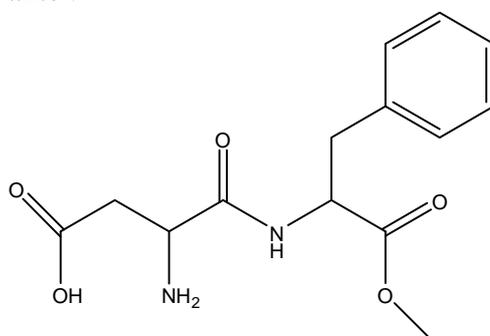
- a) L'équation de la réaction s'écrit : $2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{I}^-_{(\text{aq})} = \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 b) Le dégagement gazeux s'effectue à l'anode.

Cette électrolyse a lieu pendant 30 minutes sous un courant d'intensité constante de 0,20 A.

- c) La quantité de matière d'électrons échangés est égale environ à 1,8 mmol.
 d) A la fin de l'électrolyse le pH de la solution contenue dans l'électrolyseur est d'environ 1,5.

Exercice n°14

L'aspartame est un édulcorant utilisé en remplacement du saccharose (sucre) dans l'agroalimentaire. Sa formule topologique est la suivante :

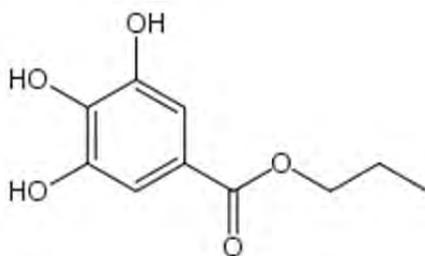


- a) La masse molaire moléculaire de l'aspartame est $294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 b) La molécule d'aspartame comporte une fonction alcool.
 c) La molécule d'aspartame comporte une fonction ester.
 d) L'hydrolyse de l'aspartame produit du méthanol.

Exercice n°15

Le gallate de propyle est un antioxydant utilisé comme additif alimentaire sous le numéro E310. C'est un ester formé à partir de l'acide gallique.

On réalise un mélange d'une mole d'acide gallique et d'une mole d'alcool B. Après addition d'acide sulfurique concentré, le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. On obtient 106 g de gallate de propyle dont la formule topologique est la suivante :

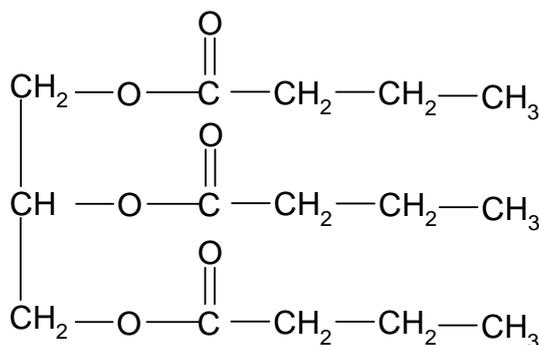


- L'alcool utilisé pour la fabrication de cet ester est le propan-2-ol.
- La masse molaire moléculaire de l'acide gallique est égale à $170 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Le rendement de la synthèse est de 50 %.
- Ce rendement est amélioré en utilisant l'alcool en excès.

Exercice n°16

La butyrine est l'un des corps gras contenus dans le beurre. La dégradation de la butyrine produit de l'acide butyrique dont le goût et l'odeur désagréables sont caractéristiques du beurre rance.

La formule semi-développée de la butyrine est :



- La butyrine est un triester du glycérol.

On fait réagir une mole de butyrine avec un excès de potasse ($\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) concentrée.

Après 30 minutes de chauffage, on observe, après relargage, la formation d'un précipité jaune de butanoate de potassium. Après filtration, rinçage et séchage, la masse de précipité est égale à 126 g.

- L'hydrolyse basique est une réaction totale.
- La masse molaire moléculaire du précipité est égale à $126 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Le rendement de cette hydrolyse est de 33 %.