

SELECTION FESIC

ADMISSION en 1ère ANNEE du 1er CYCLE 2010

EPREUVE DE CHIMIE

Samedi 22 mai 2010 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.

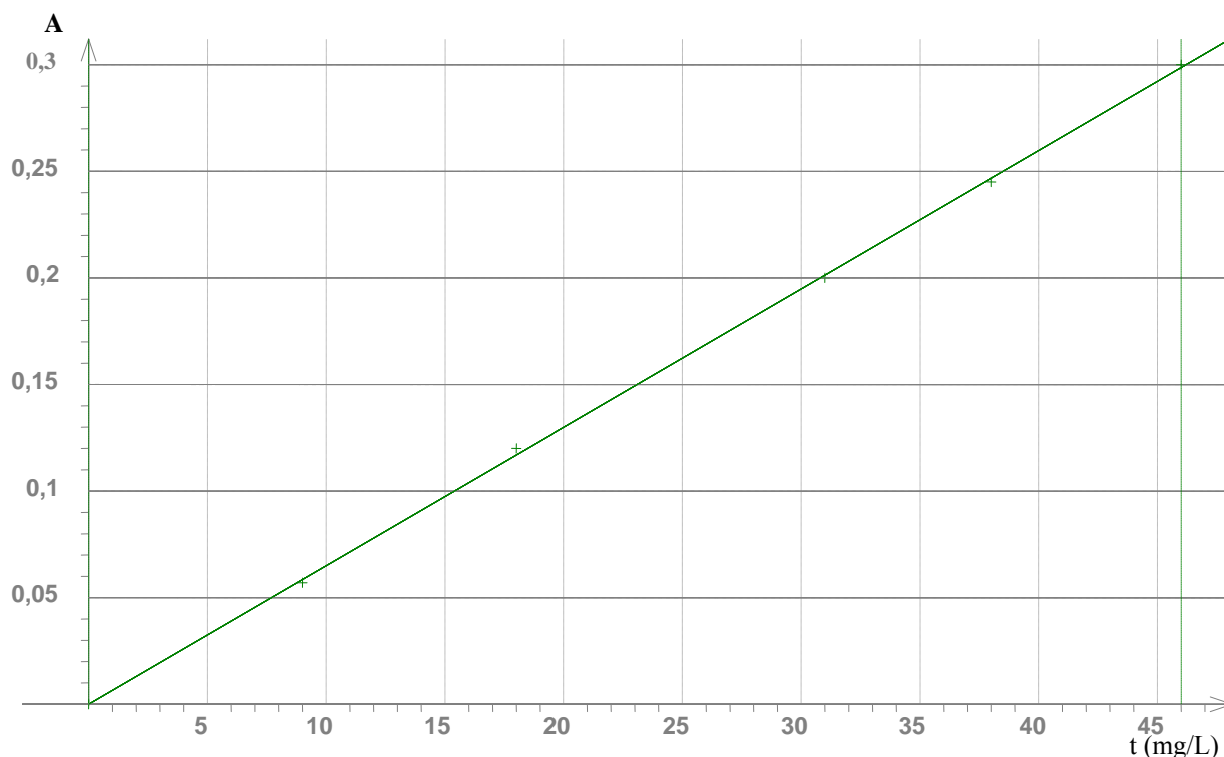
Masses atomiques molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

| H | C | O | Li | Sn | I | Cl | N |
|-----|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| 1,0 | 12,0 | 16,0 | 6,9 | 119 | 127 | 35,5 | 14,0 |

Exercice n°1

Les ions nitrite NO_2^- (aq) sont incolores en solution aqueuse. Pour les doser dans une solution aqueuse, on peut, après prélèvement d'un échantillon de 1,0 mL de solution, ajouter 1 mL de réactif de Griess. La solution se colore alors en rose, ce qui permet d'effectuer un dosage colorimétrique. La mesure de l'absorbance de la solution obtenue se fait grâce à un spectrophotomètre qui a été réglé sur la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$.

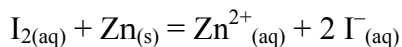
On réalise cette opération pour doser les ions nitrite dans un aquarium et on mesure une absorbance $A = 0,15$. Des solutions étalons, préparées dans les mêmes conditions ont permis d'obtenir le graphe $A = f(t)$ représenté ci-dessous, où t est la concentration massique en ions nitrite dans l'échantillon prélevé.



- La longueur d'onde choisie correspond à un minimum d'absorption de la solution.
- La solution obtenue avec le réactif de Griess n'absorbe pas le rouge.
- La concentration massique en ions nitrite est environ égale à $23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- La concentration molaire en ions nitrite dans l'aquarium est égale à $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

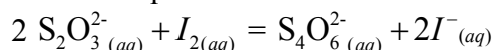
Exercice n°2

Le diiode $I_{2(aq)}$ réagit avec le métal zinc $Zn_{(s)}$. La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique :



On plonge une lame de zinc dans un volume $V_0 = 20,0$ mL de solution de diiode à la concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 2,00 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. A intervalles de temps réguliers, on prélève $V = 1,00$ mL de milieu réactionnel, que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^{+}_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) à la concentration $c_1 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

La réaction de dosage a pour équation chimique :



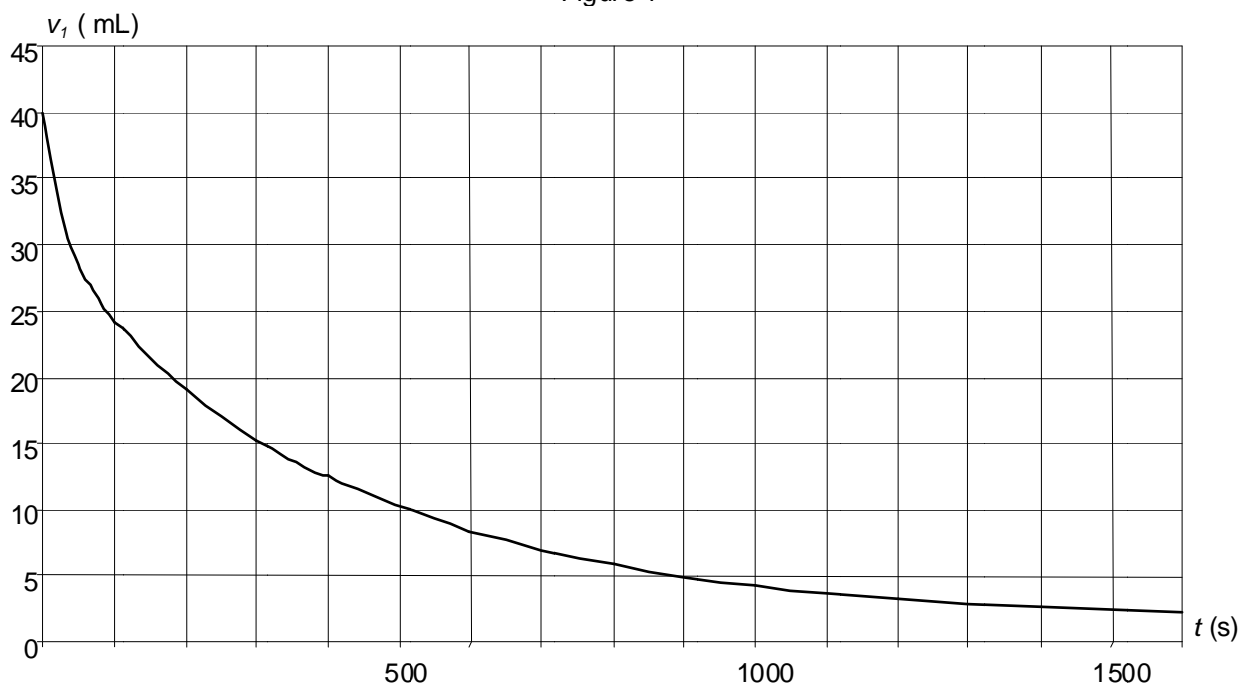
Le volume nécessaire à l'obtention de l'équivalence est noté V_1 .

a) La quantité initiale de diiode est $n_0 = 0,400$ mmol.

b) La quantité n de diiode présente dans chaque prélèvement est donnée par la relation : $n = \frac{c_1 V_1}{2}$.

Les résultats des différents dosages permettent de tracer la courbe de la figure 1.

Figure 1



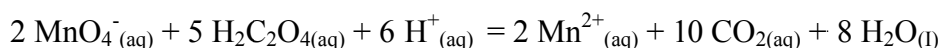
c) A $t = 900$ s, la quantité n de diiode présente est égale à $2,5 \times 10^{-3}$ mmol.

d) Le temps de demi-réaction est environ égal à 180 secondes.

Exercice n°3

On mélange un volume $V_1 = 1,00$ mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ($K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $c_1 = 9,50 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, acidifiée par de l'acide sulfurique, à un volume V_2 d'une solution aqueuse d'acide oxalique $H_2C_2O_{4(aq)}$ de concentration molaire en soluté apporté c_2 .

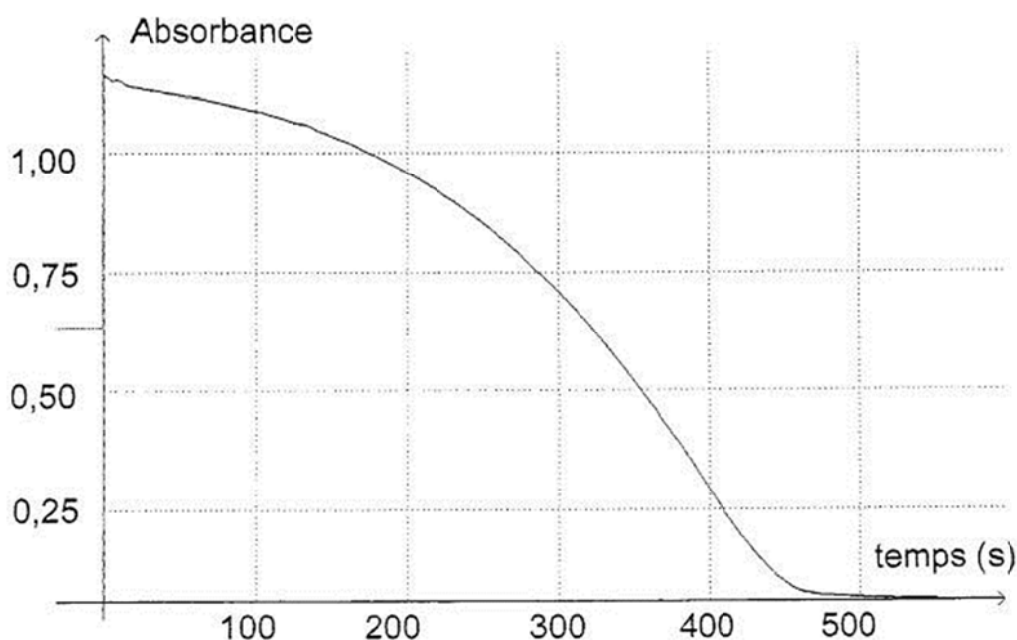
La réaction mise en jeu est lente et considérée comme totale. La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique :



Toutes les espèces chimiques intervenant dans cette réaction sont incolores, sauf l'ion permanganate.

a) Dans la réaction étudiée l'acide oxalique a été réduit.

A une longueur d'onde appropriée, on suit son évolution à l'aide d'un spectrophotomètre relié à un ordinateur, en mesurant l'absorbance A du mélange réactionnel en fonction du temps (courbe suivante).



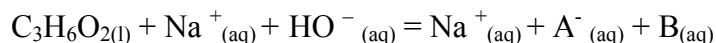
b) La vitesse de la réaction est maximale à l'instant initial ($t = 0$ s).

c) Le réactif limitant est l'ion permanganate.

d) Il s'est formé 950×10^{-9} mol d'ion Mn^{2+} dans l'état final.

Exercice n°4

A l'instant choisi $t = 0$ s, on introduit de l'éthanoate de méthyle de formule $C_3H_6O_2(l)$ dans un bécher contenant de l'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$), on obtient un volume $V = 100$ mL de solution. Les concentrations molaires initiales de toutes les espèces chimiques sont égales à $c_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La transformation qui se produit est modélisée par l'équation chimique :



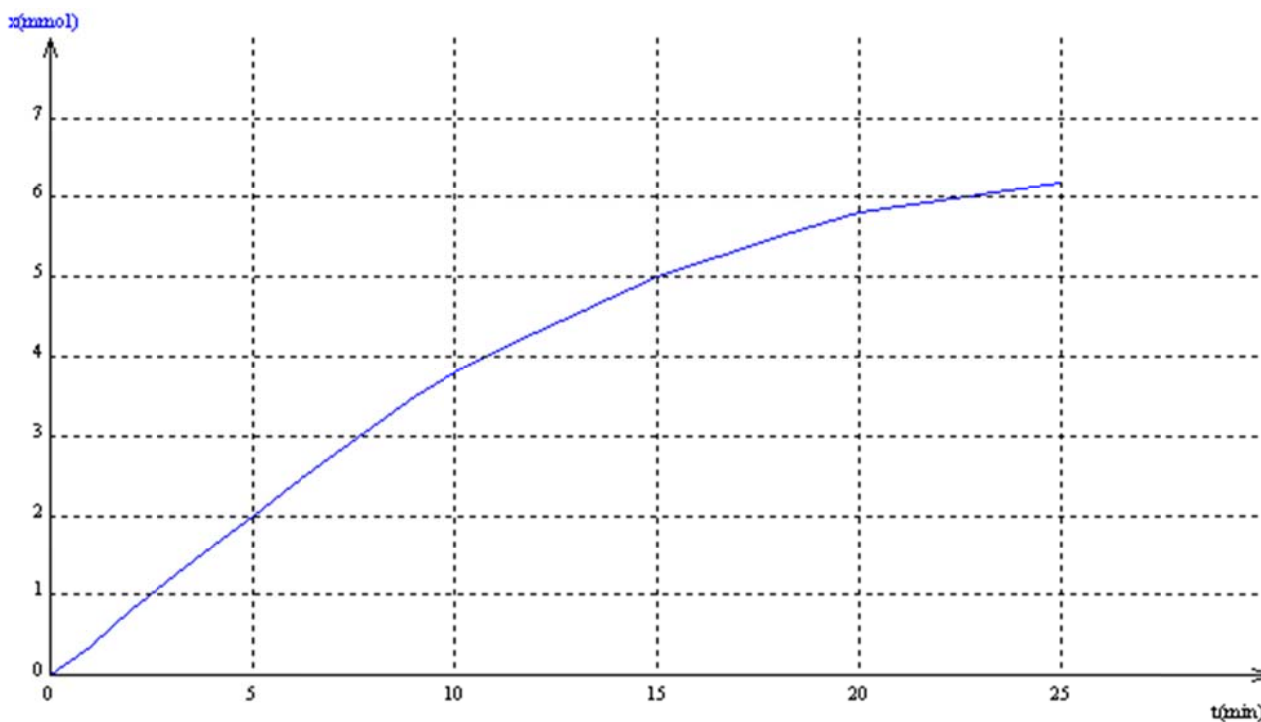
La température est maintenue à 30°C .

On plonge dans le mélange la sonde d'un conductimètre qui permet de mesurer à chaque instant la conductivité $\sigma(t)$ de la solution. Celle-ci est reliée à l'avancement par la relation suivante :

$$x(t) = c_0 V \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$

où t_∞ correspond à un instant de date très grande où la transformation chimique est supposée terminée.

L'évolution de l'avancement au cours du temps est donnée par la courbe ci dessous :

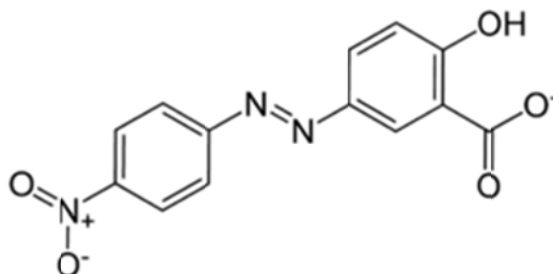


- Le produit $A^-_{(aq)}$ est l'ion éthanoate.
- La conductivité de la solution augmente au cours du temps.
- Le temps de demi-réaction est égal à 15 minutes.
- A la date $t = 15$ min la vitesse volumique de la réaction a pour ordre de grandeur $v = 0,20 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Exercice n°5

Le jaune d'alizarine est un indicateur coloré dont le pK_a est égal à 11. Sa forme acide a une teinte jaune, sa forme basique une teinte rouge.

On a représenté ci-dessous la formule topologique d'une des formes présentes dans une solution de cet indicateur coloré.



- La forme représentée ci-dessus possède une fonction carboxylate.
- A $pH = 8$, une solution de jaune d'alizarine est rouge.
- L'ion représenté ci-dessus correspond à la forme acide de l'indicateur coloré.
- La masse molaire de la forme représentée ci-dessus est égale à 286 g.mol^{-1} .

Exercice n°6

On réalise une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) en dissolvant un volume $V_0 = 1,0 \text{ L}$ de chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}_{(\text{g})}$ dans de l'eau pure. Le volume final de la solution 1 est $V_1 = 1,0 \text{ L}$. La réaction de dissolution est totale.

Données : Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$;
 $\log 0,04 = -1,4$; $10^{-2,1} = 8.10^{-3}$.

- La concentration molaire en ions H_3O^+ est égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le pH de la solution 1 est $pH_1 = 1,4$.

A partir de la solution 1, on veut préparer une solution 2 de pH égal à $pH_2 = 2,1$.

- On doit diluer la solution 1 au cinquième.
- La dilution s'effectue dans une fiole jaugée.

Exercice n°7

A 25°C, on étudie la réaction de l'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H_{(aq)}$ sur l'ion borate $BO_2^-_{(aq)}$.
On mélange 10 mL d'une solution d'acide benzoïque de concentration molaire en soluté apporté $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et 5 mL d'une solution de borate de sodium ($Na^+_{(aq)} + BO_2^-_{(aq)}$) de concentration molaire en soluté apporté $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : A 25°C, $pK_{a1}(C_6H_5CO_2H/C_6H_5CO_2^-) = 4,2$
 $pK_{a2}(HBO_2/BO_2^-) = 9,2$

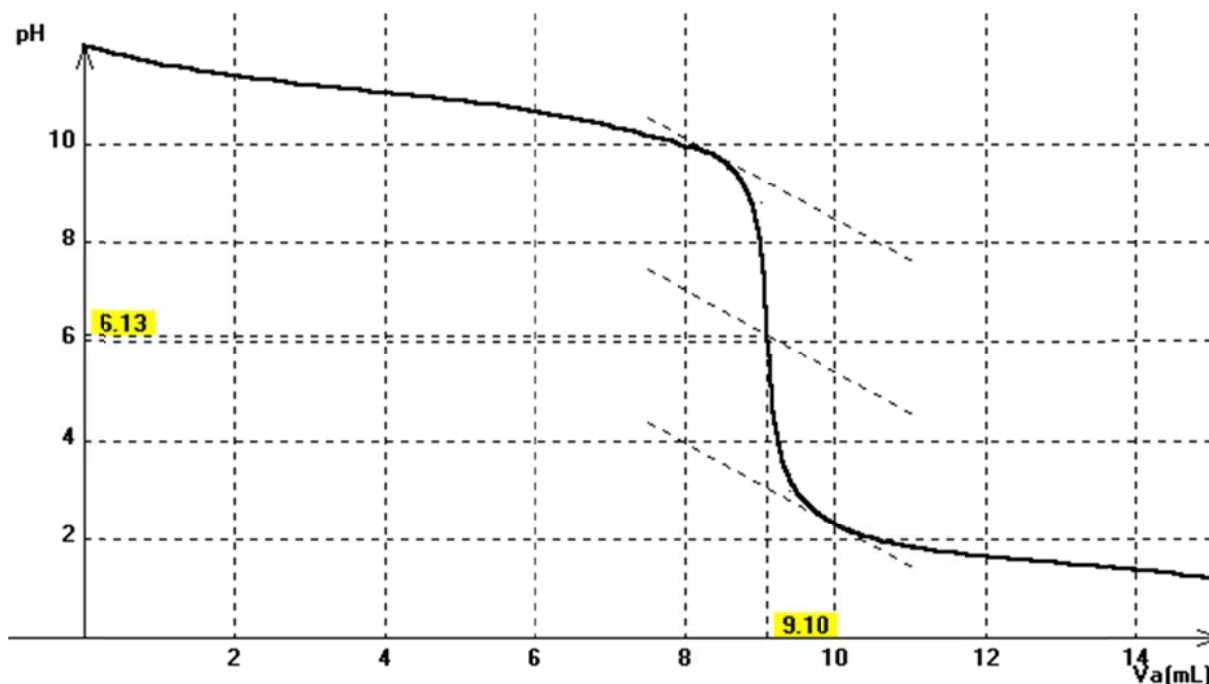
- Le réactif limitant est l'ion borate.
- La constante d'équilibre de la réaction est $K = 10^5$.
- A l'équilibre, la quantité de matière d'acide borique formé est égale à $5 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- A l'équilibre, la concentration en acide benzoïque est de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice n°8

A 25°C, on désire déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'éthylamine, de formule brute C_2H_7N , présente dans un flacon de 500 mL. On procède alors à un dosage pH-métrique par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire en soluté apporté $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On prélève 20,0 mL de la solution d'éthylamine et on suit l'évolution du pH.

Le graphe $pH = f(V_a)$ où V_a est le volume d'acide chlorhydrique versé est représenté ci-dessous.
L'éthylamine appartient à un couple acido-basique dont le K_a a pour valeur $10^{-10,7}$ à 25°C.

Donnée : $K_e = 10^{-14}$ à 25°C



- L'acide conjugué de l'éthylamine a pour formule $C_2H_8N^+$.
- A $pH = 9$, l'acide conjugué prédomine sur la base éthylamine.
- La constante d'équilibre de la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'éthylamine est $K = 10^{+3,3}$.
- La concentration de la solution d'éthylamine est $c_b = 45,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice n°9

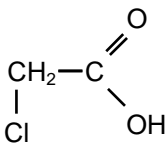
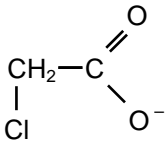
On a préparé une solution notée S_1 en dissolvant une masse $m_1 = 0,945$ g d'acide monochloroéthanóique dans l'eau. Le volume de solution, après dissolution totale, est égal à $V_1 = 1,00$ L. Le pH de cette solution vaut $pH_1 = 2,5$.

La concentration molaire en soluté apporté en acide monochloroéthanóique dans cette solution S_1 est notée c_1 .

On a préparé une solution d'acide chlorhydrique notée S_2 en dissolvant 22,4 mL de chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau. Le volume de solution après dissolution totale est égal à $V_2 = 100$ mL. Le pH de cette solution vaut $pH_2 = 2,0$.

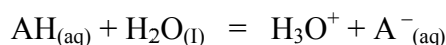
La concentration molaire en soluté apporté en acide chlorhydrique dans cette solution S_2 est notée c_2 .

Données : volume molaire dans les conditions de l'expérience $V_M = 22,4$ L.mol⁻¹.

| | Formule brute | Formule semi-développée | Masse molaire (g.mol ⁻¹) |
|----------------------------|------------------------------------|--|--------------------------------------|
| acide monochloroéthanóique | ClCH ₂ COOH |  | 94,5 |
| ion monochloroéthanóate | ClCH ₂ COO ⁻ |  | |

- a) D'après Bronsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électron(s).
 b) Les deux concentrations molaires en soluté apporté sont égales : $c_1 = c_2$.

La transformation chimique, entre chacun des deux acides et l'eau, peut être modélisée par l'équation générale :



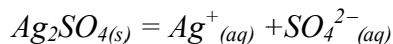
On appelle τ_1 et τ_2 le taux d'avancement final de chacune des deux réactions associées aux transformations donnant les solutions S_1 et S_2 .

- c) Les deux taux d'avancement sont égaux : $\tau_1 = \tau_2$.
 d) Dans l'eau, l'acide monochloroéthanóique est moins dissocié en ions que l'acide chlorhydrique.

Exercice n°10

On étudie une solution aqueuse saturée de sulfate d'argent.

a) La dissolution dans l'eau pure du sulfate d'argent solide $Ag_2SO_{4(s)}$ est modélisée par l'équation :



On note s la solubilité du sulfate d'argent dans l'eau pure.

b) L'expression de la conductivité σ d'une solution saturée de sulfate d'argent dans l'eau pure est :

$$\sigma = (\lambda_{Ag^+} + \lambda_{SO_4^{2-}}) s.$$

A 25°C, la conductivité de la solution saturée en sulfate d'argent est $\sigma = 4,5 \times 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$.

Données : Conductivités ioniques molaires ($\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$) : $\lambda_{Ag^+} = 0,6.10^{-2}$, $\lambda_{SO_4^{2-}} = 1,6.10^{-2}$;

$$\frac{4,5}{2,8} = 1,6 ; \quad \frac{4,5}{2,2} = 2,0$$

c) La solubilité s du sulfate d'argent dans l'eau pure est $s = 16 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

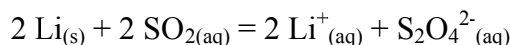
d) L'expression de la constante d'équilibre K_s de la dissolution du sulfate d'argent dans l'eau pure est :

$$K_s = s^2.$$

Exercice n°11

Dans les piles de type Li/SO₂, le lithium métal constitue une électrode. L'autre électrode est constituée de carbone. Entre les deux, un électrolyte contient du dioxyde de soufre SO₂ et du bromure de lithium.

La transformation qui se produit lors de la réaction dans la pile est modélisée par l'équation chimique :



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

a) Le dioxyde de soufre joue un rôle d'oxydant dans cette réaction.

b) Le métal lithium constitue l'électrode positive de la pile.

c) La consommation d'une mole de lithium produit une quantité d'électricité environ égale à $2,0 \times 10^5 \text{ C}$.

d) Lorsque la pile débite un courant de 10 mA pendant une durée égale à $1,0 \times 10^4 \text{ s}$, la variation de la masse de l'électrode de lithium est environ égale à 6,9 mg.

Exercice n°12

Pour fabriquer du dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(\text{g})}$, on effectue l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). On travaille sous hotte avec une tension de 3,55 V et une intensité de 45 kA. La transformation qui se produit lors de la réaction d'électrolyse est modélisée par l'équation chimique :



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

- Parmi les réactifs, l'eau est l'oxydant.*
- Le dichlore se dégage à l'anode.*
- La réaction peut également servir à produire de l'hydroxyde de sodium.*
- Si le rendement était de 100%, il faudrait une énergie d'environ égale à $2,0 \times 10^{10} \text{ J}$ pour produire une tonne de dichlore.*

Exercice n°13

On étame les ustensiles de cuisine en cuivre pour éviter qu'ils se couvrent de « vert de gris » dont le contact avec les aliments est toxique. On souhaite étamer une casserole, c'est-à-dire déposer un métal sur le cuivre afin d'éviter son oxydation. Le dépôt de volume $V = 11,9 \text{ cm}^3$ est effectué par électrolyse d'une solution contenant des ions étain ($\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$) dans laquelle on fait passer un courant d'intensité constante $I = 250 \text{ mA}$. L'autre électrode est en étain.

Données : Couple $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Sn}_{(\text{s})}$
Masse volumique de l'étain : $\rho = 7,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
1 Faraday : $F \approx 1,0 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- La casserole en cuivre à étamer constitue l'anode.*
- La réaction se produisant sur la casserole de cuivre est une oxydation.*
- Plus de cent heures sont nécessaires pour réaliser ce dépôt.*
- L'étamage est une transformation forcée.*

Exercice n°14

On fait réagir 30 g d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{-COOH}$) avec 74 g de butan-1-ol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$). La constante d'équilibre de la réaction est $K = 4$.

- Il y a au total trois autres molécules isomères du butan-1-ol.
- L'ester obtenu est l'éthanoate de butyle.
- L'acide éthanoïque est le réactif en excès.
- L'avancement de la réaction à l'équilibre est $x_f = \frac{1}{3}$ mol.

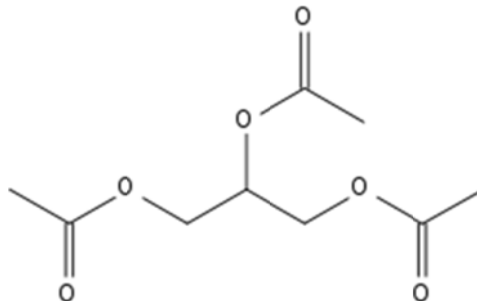
Exercice n°15

La triacétine, utilisée comme additif alimentaire, est une substance artificielle. Elle porte le numéro de code E 1518. Dans les conditions habituelles de température et de pression, la triacétine est un liquide huileux et incolore.

Données concernant la triacétine :

Densité : $d = 1,16$; masse molaire : $M = 218 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Formule topologique :



Donnée : masse volumique de l'eau : $\mu_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

- La triacétine est un triester du glycérol (ou propan-1,2,3-triol).
- Pour synthétiser deux moles de triacétine, il faut utiliser 6 mol d'acide éthanoïque sachant que le rendement de la réaction est égal à $\frac{2}{3}$.
- La saponification de la triacétine par la soude donne lieu à la formation d'acide éthanoïque.
- Le volume occupé par une mole de triacétine est égal à 250 cm^3 .

Exercice n°16

On désire étudier la sélectivité d'un catalyseur.

Pour cela, on considère deux réactions totales, mettant en œuvre un réactif unique, l'éthanol, mis en présence de deux catalyseurs différents.

Réaction 1 : le passage de vapeurs d'éthanol $C_2H_5OH_{(g)}$ sur du cuivre $Cu_{(s)}$ chauffé à $280^\circ C$, sous une pression de 1 bar, conduit à la formation de vapeurs d'éthanal $C_2H_4O_{(g)}$.

Réaction 2 : le passage de vapeurs d'éthanol sur de l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ chauffée à $400^\circ C$, sous une pression de 1 bar, conduit à la formation du gaz éthylène $C_2H_{4(g)}$.

Données : éthanol : $T_{eb} = 78^\circ C$; éthanol liquide de densité : $d \approx 0,8$;
masse volumique de l'eau : $\mu_{eau} = 1,00 \times 10^3 \text{ g.L}^{-1}$

- Pour la réaction 2, il s'agit de catalyse homogène.*
- Lors de la formation de l'éthanal, l'alcool subit une réduction.*
- Le cuivre favorise la réaction de déshydratation.*
- Lors de la réaction 1, la mise en œuvre de 4,6 L d'éthanol liquide conduit à la formation de 80 mol de gaz dihydrogène.*