

## SELECTION FESIC

ADMISSION en 1ère ANNEE du 1er CYCLE 2005

### EPREUVE DE CHIMIE

*Samedi 14 mai 2005 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.

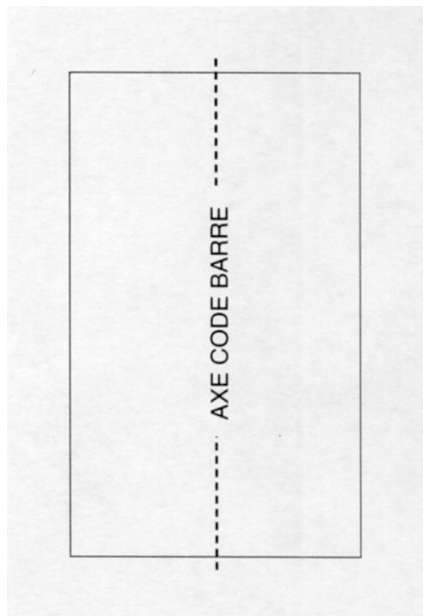
#### INSTRUCTIONS POUR REMPLIR LA FEUILLE DE REPONSES

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

H	C	O	Ag	Cd	Sn	K
1	12	16	108	112,4	119	39

-----

### Exercice n°1

On étudie en fonction du temps l'évolution d'un mélange obtenu à partir de  $100\text{ cm}^3$  de solution d'acide oxalique à  $6,00\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $100\text{ cm}^3$  de solution de dichromate de potassium acidifiée à  $1,66\cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Données :

Couples Redox
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

- Le nom systématique de l'acide oxalique est acide éthanedioïque.
- Les proportions stœchiométriques sont une mole d'acide oxalique pour trois moles d'ions dichromate.
- L'acide oxalique est le facteur limitant.

A  $t = 34\text{ s}$ ,  $[\text{Cr}^{3+}] = 8,3\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Le temps de demi réaction est de 34 s.

### Exercice n°2

On étudie, à  $20^\circ\text{C}$ , la cinétique de la réaction de l'eau oxygénée avec l'ion iodure en milieu aqueux acide. Il s'agit d'une réaction totale.

Les concentrations initiales des réactifs sont :  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{I}^-]_0 = 0,4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Des couples d'oxydo-réduction mettant en jeu les réactifs sont donnés ci-dessous :

$\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-_{\text{aq}}$  ;  $\text{O}_{2\text{g}}/\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{l}}$

- La réaction entre l'eau oxygénée et l'ion iodure produit du dioxygène.
- Le milieu est acide car les ions oxonium sont catalyseurs de la réaction.
- Dans le cas présent, la vitesse volumique de réaction peut s'écrire  $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$  où  $n$  est la quantité de diiode formé et  $V$  le volume total de solution.
- En fin de réaction,  $[\text{I}_2]_\infty = 0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

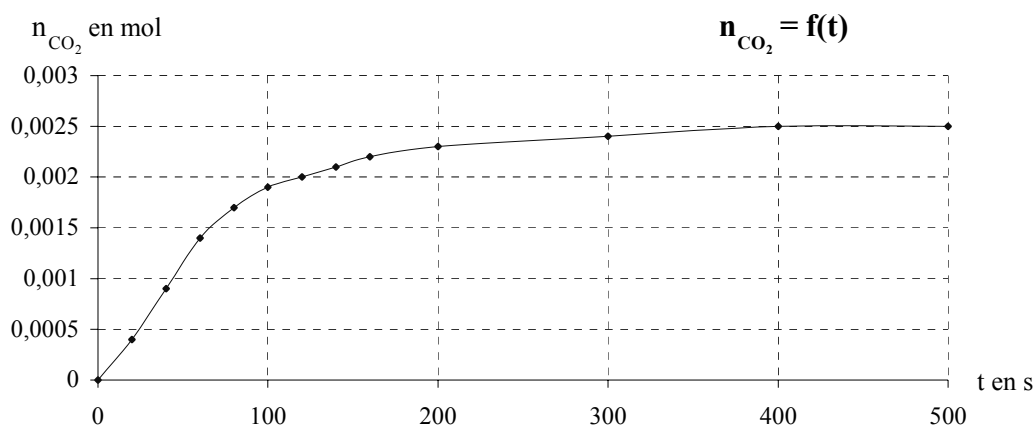
### Exercice n°3

Dans une enceinte de 300 mL, vide d'air, à la température de 27°C, on met en contact un comprimé d'aspirine non effervescent  $C_9H_8O_4$  avec 10 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium de concentration  $C = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équation de la transformation est :



On mesure la pression à l'intérieur de l'enceinte étanche, on en déduit l'évolution de la quantité de  $CO_2$  en fonction du temps.

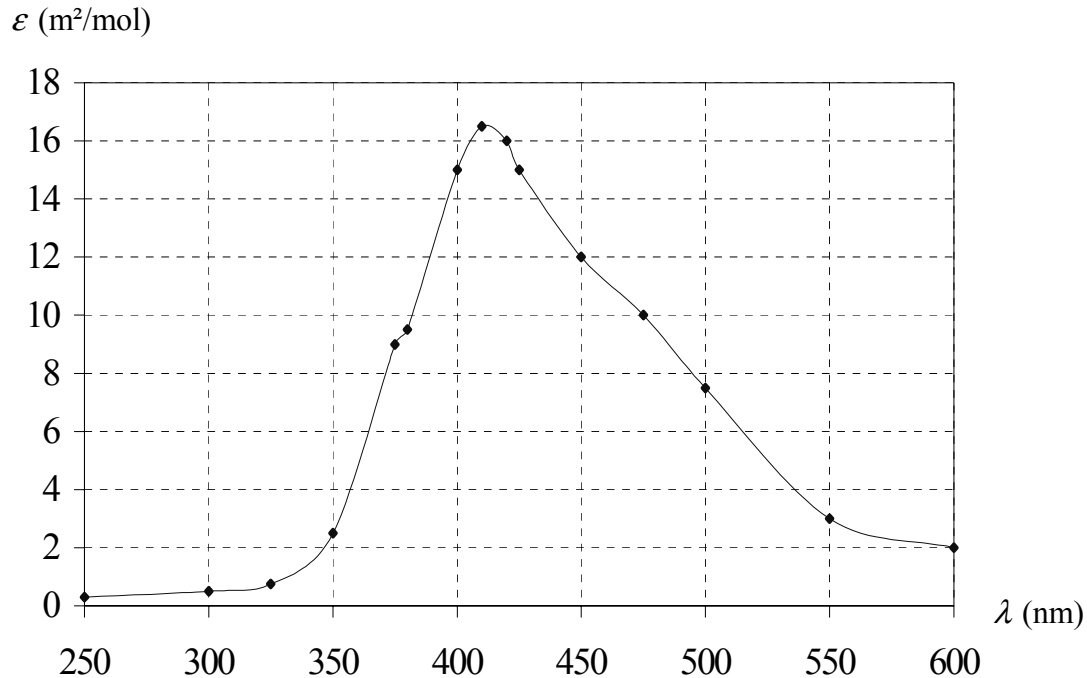


**Données :** Masse molaire de l'aspirine :  $M = 180 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $(8,31)^{-1} = 0,120$

- A partir des mesures de la pression de  $CO_2$  en Pa on a construit le graphe  $n_{CO_2} = f(t)$  en utilisant la relation  $n_{CO_2} = 1,2 \cdot 10^{-5} P_{CO_2}$ .
- La vitesse de la réaction ne cesse d'augmenter au cours du temps.
- Le temps de demi-réaction est supérieur à 100 s.
- Le comprimé utilisé est un comprimé d'aspirine 450 mg.

### Exercice n°4

La courbe donnant le coefficient d'absorption molaire  $\varepsilon$  du dibrome gazeux en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  est représentée ci-dessous :



Pour les espèces gazeuses, la loi de Beer-Lambert s'exprime par la relation :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{n}{V}$$

où  $n$  est la quantité de matière de gaz,  $V$  son volume et  $l$  la largeur de la cuve.

**Données :**  $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  ;  $25/8,31 \approx 3,00$ .

- La vapeur de dibrome absorbe essentiellement les radiations rouges.
- La vapeur de dibrome a une couleur rouge orangée.
- Pour un volume et une pression donnés, le rapport  $\frac{n}{V}$  est d'autant plus élevé que la température est élevée.
- Pour une longueur d'onde choisie de 400 nm, l'absorbance d'une cuve de longueur 5 cm contenant de la vapeur de dibrome à la pression de 25 Pa et à la température de 27°C est de 1,5.

### Exercice n°5

Le phénol  $C_6H_5OH$  est un acide dont la solution aqueuse appelée eau phéniquée, possède des propriétés antiseptiques.

Sa solubilité dans l'eau est de  $9,4 \text{ g.L}^{-1}$ .

Le pH d'une solution saturée de phénol est égal à 5,0.

- La concentration molaire en soluté apporté d'une solution saturée de phénol est égale à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- La forme basique du couple dont le phénol est la forme acide s'écrit  $C_6H_5O^-$ .
- Le taux d'avancement de la réaction du phénol dans l'eau est supérieur à 10 %.
- La réaction entre le phénol et l'eau est totale.

### Exercice n°6

On prépare une solution aqueuse d'acide carboxylique HA en dissolvant 1,80 g de cet acide pur dans de l'eau distillée. Le volume de solution obtenue est de 3 litres, et la concentration molaire apportée est de  $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de cette solution est de 3,4.

**Donnée :**  $10^{-3,4} \approx 4 \times 10^{-4}$

- En solution aqueuse, cet acide est totalement dissocié en ions.
- La masse molaire de l'acide est égale à  $60 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- L'acide éthanoïque et HA ont même masse molaire.
- La valeur de la constante d'acidité est d'environ  $10^{-4,8}$ .

### Exercice n°7

A un volume  $V = 50,0 \text{ mL}$  de solution de concentration molaire apportée  $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrate de fer (III) ( $Fe^{3+} + 3NO_3^-$ ), on ajoute, sans changement de volume, une masse  $m = 54,0 \text{ mg}$  d'argent métallique Ag.

La réaction qui se produit a pour équation :  $Ag_{(s)} + Fe^{3+}_{(aq)} = Ag^+_{(aq)} + Fe^{2+}_{(aq)}$  (1).

**Données :** La constante d'équilibre de la réaction (1) est  $K = 0,3$ .  
Solutions de l'équation  $x^2 + 15 \cdot 10^{-3} x - 75 \cdot 10^{-7} = 0$  :  $x_1 = 4,8 \cdot 10^{-4}$  et  $x_2 = -1,5 \cdot 10^{-2}$ .

- Cette réaction (1) est une réaction d'oxydoréduction.
- Le quotient  $Q_r$  de la réaction (1) s'écrit :  $Q_r = \frac{[Ag^+][Fe^{2+}]}{[Ag][Fe^{3+}]}$ .
- La réaction (1) n'est pas quantitative.
- En fin de réaction, on a formé  $n = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  d'ions argent  $Ag^+$ .

### Exercice n°8

À 37°C, le produit ionique de l'eau est  $K_e = 2,5 \cdot 10^{-14}$ .

**Données :**  $2,5 = (1,6)^2$  ;  $2,5^2 = 6,3$  ;  $\log 1,6 = 0,2$  ;  $\log 6,3 = 0,8$  ;  $10^{-6,8} = 1,6 \cdot 10^{-7}$   
 $\log a \cdot b = \log a + \log b$   
 A 25°C,  $pK_e = 14$ .

- La valeur du produit ionique de l'eau augmente avec la température.
- À 37°C, la salive de pH= 6,8 est neutre.
- Dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium telle que  $[\text{HO}^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , la concentration en ions oxonium à 37°C est égale à  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- En milieu aqueux, la réaction  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+$  n'a lieu que dans l'eau pure de pH égal à 7.

### Exercice n°9

L'ion fer (III)  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$  de couleur rouille peut être caractérisé par la coloration rouge sang de l'ion  $\text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$  qu'il forme avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-_{(aq)}$  incolore. Cette coloration est observable à partir d'une concentration en  $\text{FeSCN}^{2+}$  très faible, de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  à 25°C.

L'équation chimique de la réaction s'écrit :  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{SCN}^-_{(aq)} = \text{FeSCN}^{2+}_{(aq)}$ .

On constate que pour détecter la présence d'ions fer (III) dans 100 mL d'une solution de chlorure de fer (III) de concentration molaire en soluté apporté  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , il faut ajouter  $n_2 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  de thiocyanate de potassium. On admettra qu'il n'y a pas de variation de volume.

- Il s'agit d'une réaction de précipitation.
- La constante de cette réaction a la valeur  $K = 62,5$  à 25°C.
- Si on dilue la solution obtenue après le test de détection, la coloration rouge sang persiste.

Dans 100 mL d'une solution de chlorure de fer (III) de concentration molaire en soluté apporté  $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , on introduit un volume  $V_2 = 0,050 \text{ mL}$  de solution de thiocyanate de potassium de concentration molaire apportée  $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  à 25°C.

- La coloration est rouille.

## Exercice n°10

L'étiquette d'une bouteille de vinaigre est déchirée, on ne peut plus lire son degré d'acidité.

On dilue ce vinaigre au dixième, on prélève 20,0 mL de la solution ainsi obtenue, auxquels on ajoute quelques gouttes de phénolphthaléine, et on titre ce prélèvement avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 0,20 mol.L<sup>-1</sup>.

Le virage de l'indicateur coloré a lieu pour un volume versé de base  $V_b = 10,0$  mL.

**Données :**  $pK_a$  acide éthanoïque/ion éthanoate = 4,8  
 $pK_a$  ion triméthylammonium/triméthylamine = 10

On rappelle que le degré d'acidité d'un vinaigre exprime la masse en gramme d'acide éthanoïque  $H_3C-CO_2H$  pur contenue dans 100 g de vinaigre.

La masse volumique du vinaigre est prise égale à 1 kg.L<sup>-1</sup>.

La masse molaire de l'acide éthanoïque est  $M = 60$  g.mol<sup>-1</sup>.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
phénolphthaléine	incolore	8,2-10,0	rose

- a) L'indicateur coloré vire du rose à l'incolore au cours du titrage.  
 b) Le degré du vinaigre est égal à 6.

Le poisson contient souvent de la triméthylamine  $(CH_3)_3N$  espèce chimique basique d'odeur désagréable dont l'acide conjugué est l'ion triméthylammonium.

Lorsqu'on ajoute du vinaigre dans l'eau de cuisson du poisson au court bouillon, il se forme des ions éthanoate et triméthylammonium dépourvus d'odeur.

- c) D'après Brönsted, la formule de l'ion triméthylammonium est  $(CH_3)_3NH_4^+$ .  
 d) La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction chimique entre le vinaigre et la triméthylamine vaut 5,2.

## Exercice n°11

On réalise une pile Cadmium-Argent contenant les couples oxydoréducteurs suivants :

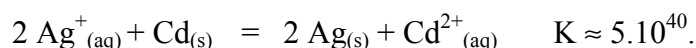


Les solutions électrolytiques présentes dans chaque demi-pile ont été respectivement réalisées par dissolution de nitrate d'argent  $AgNO_3(s)$  et de nitrate de cadmium  $Cd(NO_3)_2(s)$  dans l'eau distillée. Chaque solution a un volume  $V = 100$  mL.

Pour chaque solution la concentration en soluté apporté est :  $C = 0,200$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'électrode métallique qui est consommée est en large excès.

On donne la constante de réaction à 25°C de :

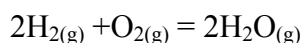


- a) Les concentrations molaires ioniques initiales en ions  $Ag^+_{(aq)}$  et  $Cd^{2+}_{(aq)}$  sont égales.  
 b) Le quotient initial de la réaction a pour expression  $Qr_i = 1$ .  
 c) La réaction spontanée se produisant dans la pile est la réaction indiquée dans l'énoncé en sens inverse.  
 d) En fin de réaction, l'électrode de cadmium a subi une variation de masse d'environ 2,25 g.

## Exercice n°12

En 1960, les premières piles à combustible ont alimenté les ordinateurs de bord des vaisseaux Gemini et Apollo.

La cellule de réaction est composée de deux électrodes séparées par un électrolyte ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  par exemple) alimentée en dihydrogène et en dioxygène en continu. L'équation modélisant la transformation dans la cellule est :



**Données :** Volume molaire dans les conditions d'utilisation  
 $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  
 $24 \times 36 = 864$  ;  $8,64/9,65 = 0,895$  ;  $9,65/8,64 = 1,12$  ;  
 Couples oxydo-réducteurs :  $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{2(\text{g})}$      $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$

a) *Le dihydrogène est le réactif qui se réduit.*

Dans un véhicule motorisé fonctionnant grâce à une pile à combustible, on estime à 2 kg la masse de dihydrogène nécessaire pour parcourir 250 km.

b) *Le volume de dihydrogène correspondant à cette masse est égale à  $24 \text{ m}^3$ .*

A température ambiante le volume occupé par les réactifs sous la pression atmosphérique est trop important pour être adapté aux voitures.

c) *Un moyen pour réduire le volume occupé par les réactifs à température et quantité de matière constantes est de les stocker à faible pression.*

Dans une navette spatiale, les piles à combustible débitent un courant d'intensité  $I = 200 \text{ A}$ .

d) *Moins de 100 moles de dihydrogène sont consommées en 24 h.*

## Exercice n°13

L'étamage consiste à recouvrir une pièce métallique avec de l'étain. Elle est réalisée par électrolyse. Les électrodes sont la pièce métallique et une barre d'étain. L'électrolyte est un bain d'ions  $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Certaines boîtes de conserve sont fabriquées avec du fer blanc, qui est un acier recouvert d'étain.

On souhaite étamer une boîte de conserve de surface totale  $S = 4,76 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$  en faisant un dépôt de masse égale à  $0,500 \text{ g}$  par  $\text{m}^2$  d'acier. L'intensité du courant d'électrolyse est  $I = 2,0 \text{ A}$ .

**Donnée :**  $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

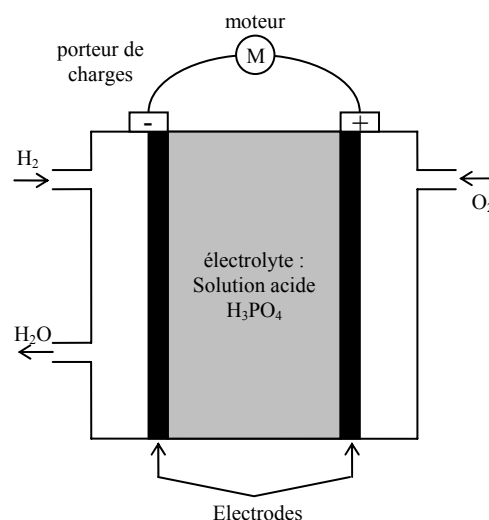
a) *La boîte à étamer joue le rôle d'anode.*

b) *La masse d'étain à déposer pour recouvrir la boîte est de 23,8 mg.*

c) *L'électrolyse va durer 193 s.*

d) *Lors d'une électrolyse le système chimique ne respecte pas le critère d'évolution spontanée.*

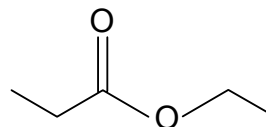
Schéma de la pile à combustible



**Exercice n°14**

On réalise l'hydrolyse basique du propanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est constitué d'une mole de propanoate d'éthyle et de 1,0 L d'une solution de potasse ( $K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ) de concentration en soluté apporté  $C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) *Le propanoate d'éthyle a pour formule topologique :*



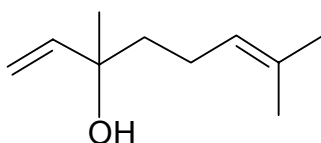
b) *L'éthanoate de propyle est un isomère du propanoate d'éthyle.*

c) *Le taux d'avancement final de la réaction est de 100 %.*

d) *La réaction produit 112 g de propanoate de potassium.*

**Exercice n°15**

L'essence de lavande est un mélange liquide complexe de nombreuses espèces chimiques, dont les principales sont le linalol et l'acétate de linalyle. La formule topologique du linalol est la suivante :



a) *Le linalol est un alcool secondaire.*

b) *Le linalol présente une isomérisation Z/E.*

c) *La masse molaire du linalol est  $M = 154 \text{ g.mol}^{-1}$ .*

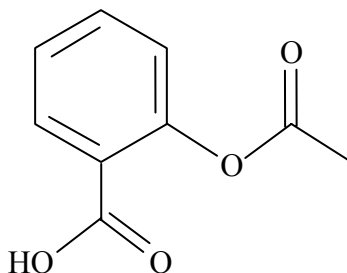
Par action de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) sur le linalol, on réalise la synthèse de l'acétate de linalyle. Les réactifs étant en proportions stœchiométriques, on obtient un rendement de 5 %.

d) *Lors de cette synthèse, à partir de 20,0 mol de linalol, 196 g d'acétate de linalyle ont été obtenus.*

**Exercice n°16**

On dissout un comprimé contenant de l'acide acétylsalicylique (ou aspirine) dans 200 mL d'eau, additionnée d'éthanol pour faciliter la dissolution. On dose à froid 20,0 mL de cette solution par de la soude de concentration  $C_b = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de soude versé à l'équivalence est  $v = 13,9 \text{ mL}$ . La valeur, à  $25^\circ\text{C}$ , du  $pK_a$  de l'acide acétylsalicylique est de 3,5.

**Données :** La masse molaire de l'aspirine est  $M_{\text{asp}} = 180 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  
 $50/180 = 0,278$  ;  
 $K_e = 10^{-14}$  à  $25^\circ\text{C}$  ;  
la formule topologique de l'acide acétylsalicylique est :



- L'acide acétylsalicylique est un ester de l'acide salicylique.*
- Lorsque l'équilibre de la réaction de dosage est atteint, le quotient de la réaction a une valeur de  $10^{10,5}$ .*
- La quantité d'acide acétylsalicylique dosée est de 0,278 mmol.*
- La masse d'acide acétylsalicylique dans le comprimé est de 50 mg.*