

BANQUE D'ÉPREUVES FESIC

Concours Puissance 11 - LaSalle Beauvais

Admission en 1^{ère} année après bac

ÉPREUVE DE CHIMIE

Samedi 18 mai 2013 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 RÉPONSES

Les épreuves de la 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.

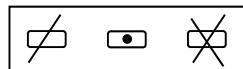
Exemple :



2. Noircissez les cases correspondant à vos réponses :



Faire



Ne pas faire

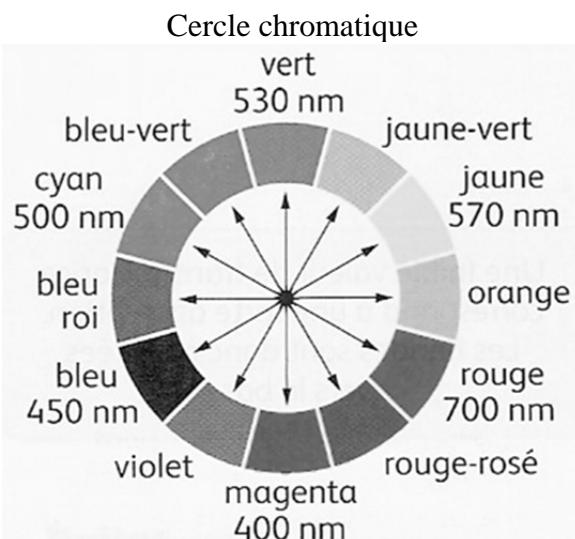
Pour modifier une réponse, il ne faut ni raturer, ni gommer, ni utiliser un effaceur. Annuler la réponse par un double marquage (cocher F et V) puis reporter la nouvelle réponse éventuelle dans la zone tramée (zone de droite). La réponse figurant dans la zone tramée n'est prise en compte que si la première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

V	F	V	F	
■	○	○	○	vrai
○	■	○	○	faux
■	■	○	○	abstention
○	○	○	○	abstention
■	■	■	○	vrai
■	■	○	■	faux
■	■	■	■	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.

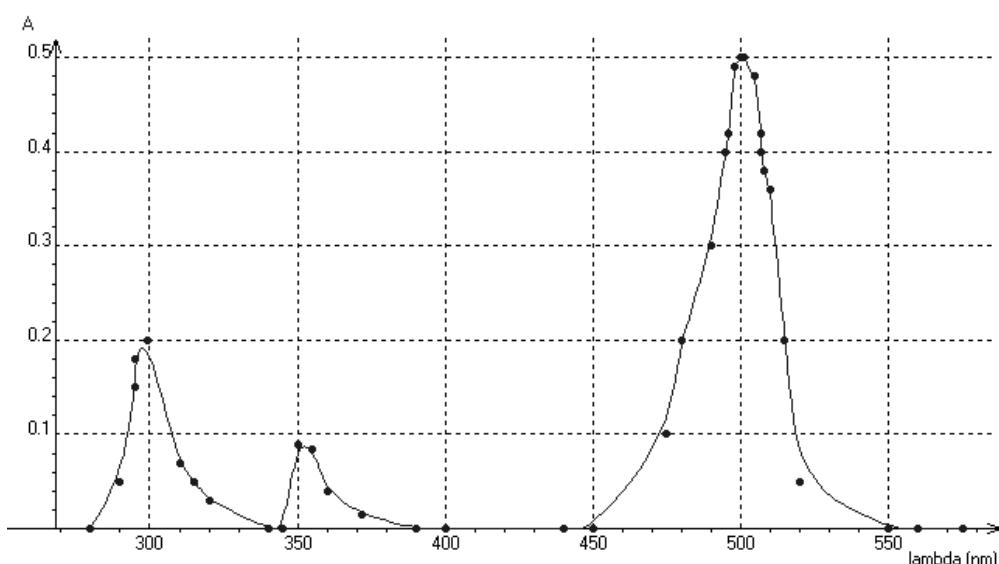
Masses atomiques molaires en g.mol⁻¹

H	C	N	O
1,0	12,0	14,0	16,0

**Exercice n°1**

L'éosine est un désinfectant en solution dans l'éthanol. Une solution alcoolique d'éosine est colorée. On place dans un spectrophotomètre une cuve de largeur l contenant une solution d'éosine de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

A température constante, on fait varier la longueur d'onde λ (lambda) et on mesure l'absorbance A, les résultats sont regroupés sur le graphe ci-dessous :



- Deux longueurs d'onde sur trois correspondent à un maximum d'absorption appartenant à l'infra rouge.
- La solution alcoolique d'éosine est de couleur cyan.
- A $\lambda = 500$ nm, une solution alcoolique d'éosine de concentration molaire $c' = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ a une absorbance $A' = 1$.
- La transmittance T est une grandeur qui aurait pu être utilisée à la place de l'absorbance.

Exercice n°2

L'étude spectroscopique UV-visible d'une solution contenant la molécule A conduit au spectre de la figure 1. La concentration molaire est $c = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

A température constante, on trace la courbe d'étalonnage (Figure 2) de cette solution pour une lumière de longueur d'onde λ_1 . Les grandeurs physiques absorbance A et concentration molaire c sont liées par la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ où ε est le coefficient d'extinction molaire et l la largeur de la cuve.

Figure 1

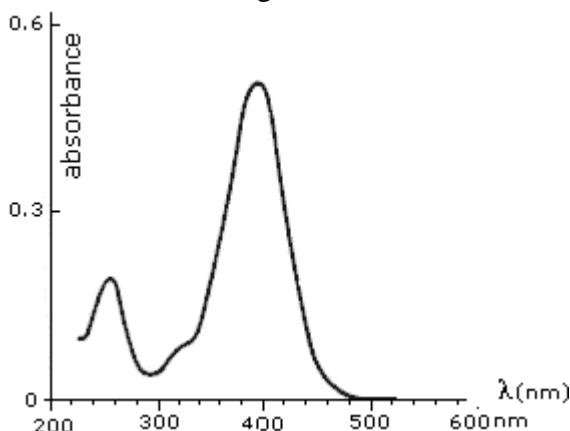
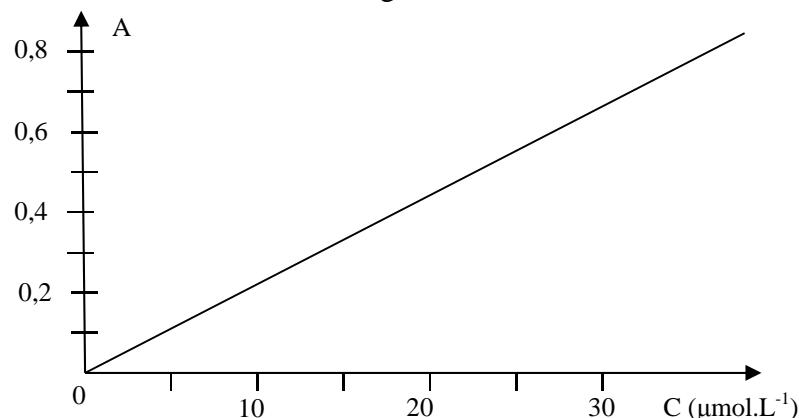
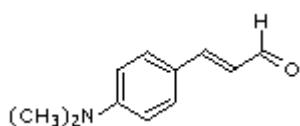


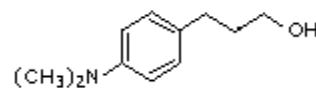
Figure 2



Molécule A



Molécule B



- La courbe d'étalonnage a été faite à la longueur d'onde $\lambda_{max} = 395 \text{ nm}$.*
- Si la largeur l de la cuve du spectroscope double, la valeur du coefficient directeur de la courbe d'étalonnage double.*

Une transformation chimique de la molécule A conduit en plusieurs étapes à la molécule B.

- Le spectre UV-visible d'une solution de la molécule B - non représenté - montre un pic correspondant à un maximum d'absorption à 460 nm.*

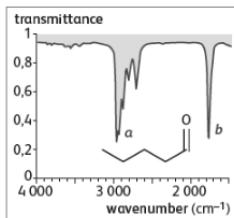
Soit S_0 une solution aqueuse de la molécule A de concentration molaire c_0 . Par dilution, on prépare une solution S_1 : 10 mL de solution S_0 sont introduits dans une fiole jaugée de 100 mL et la fiole jaugée est complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Dans les conditions opératoires utilisées pour la courbe d'étalonnage, l'absorbance de S_1 est mesurée : $A_{S_1} = 0,60$.

- La concentration de la solution S_0 est égale à $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.*

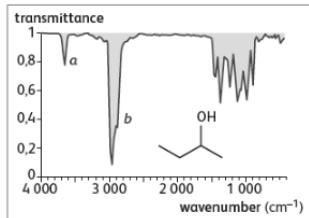
Exercice n°3

Quatre spectres de transmittance d'espèces chimiques en phase gazeuse sont représentés sur les documents ci-dessous.

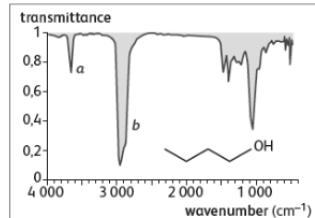
Doc n°1



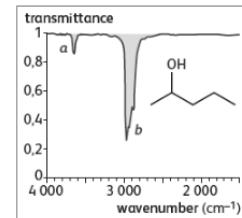
Doc n°2



Doc n°3



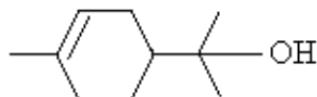
Doc n°4



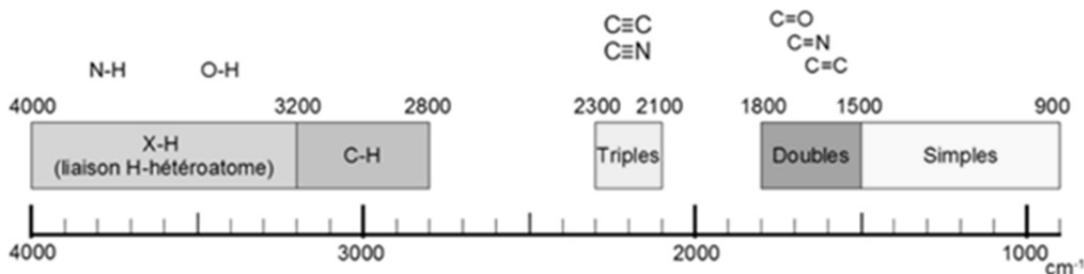
- Sur le document n°2 (Doc n°2), la bande **b** a une absorption plus élevée que la bande **a**.
- Tous ces spectres sont réalisés à des longueurs d'onde appartenant au domaine des IR.
- La valeur approchée du nombre d'onde (wavenumber) de l'absorption relative à la liaison C = O vaut 3000 cm^{-1} .
- Parmi les espèces chimiques, il y a deux isomères.

Exercice n°4

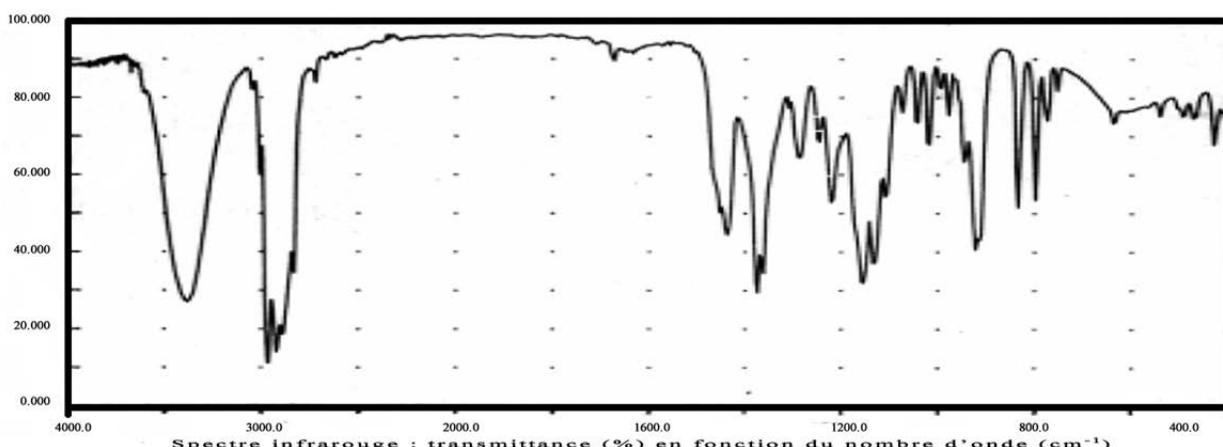
Le terpinéol est une molécule naturelle extraite de l'essence naturelle de pin. Il est utilisé en parfumerie pour son agréable odeur de lilas. La formule topologique du terpinéol est donnée ci-après.



Donnée : Aperçu des nombres d'onde d'absorption pour les molécules organiques



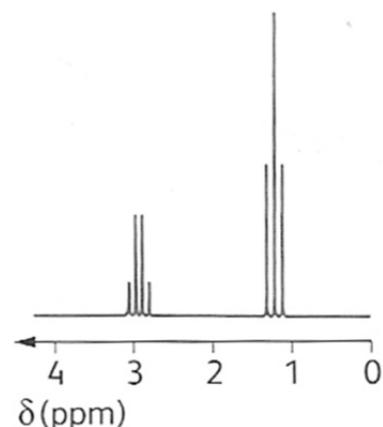
- a) La formule brute du terpinéol est $C_{10}H_{19}O$.
- b) Le terpinéol est un acide aminé.
- c) Le terpinéol possède un atome de carbone asymétrique.
- d) Le spectre ci-dessous est compatible avec la formule du terpinéol.



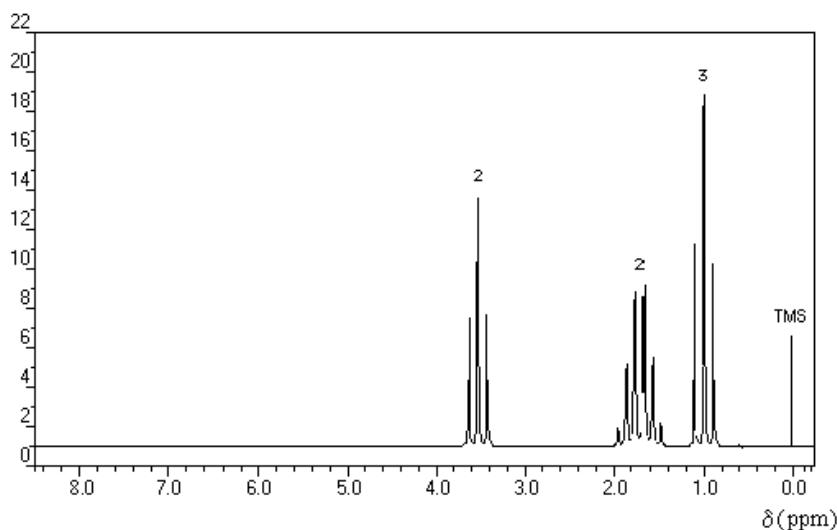
Exercice n°5

Le spectre de RMN d'une molécule de formule brute C_3H_5BrO est représenté ci-contre.

- Il y a sept groupes d'atomes d'hydrogène équivalents dans la molécule.*
- Le signal situé à 2,93 ppm est un quintuplet.*
- Les protons du signal situés à 1,24 ppm sont voisins de deux protons.*
- La formule semi-développée de la molécule étudiée est $CH_3-CO-CH_2-Br$.*

**Exercice n°6**

On cherche à identifier une molécule de formule brute C_3H_7Br dont le spectre de RMN est représenté ci-dessous. Le nombre indiqué au-dessus de chaque signal indique un nombre de protons.

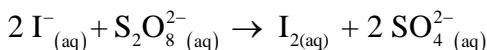


Donnée : l'électronégativité du brome est supérieure à celle du carbone.

- Il y a trois groupes de protons équivalents.*
- Le signal de déplacement chimique $\delta = 1,7 \text{ ppm}$ correspond à des protons possédant six voisins.*
- Les protons situés sur le carbone voisin de l'atome de brome génèrent le signal de déplacement chimique $\delta = 3,5 \text{ ppm}$.*
- Cette molécule est du 1-bromobutane.*

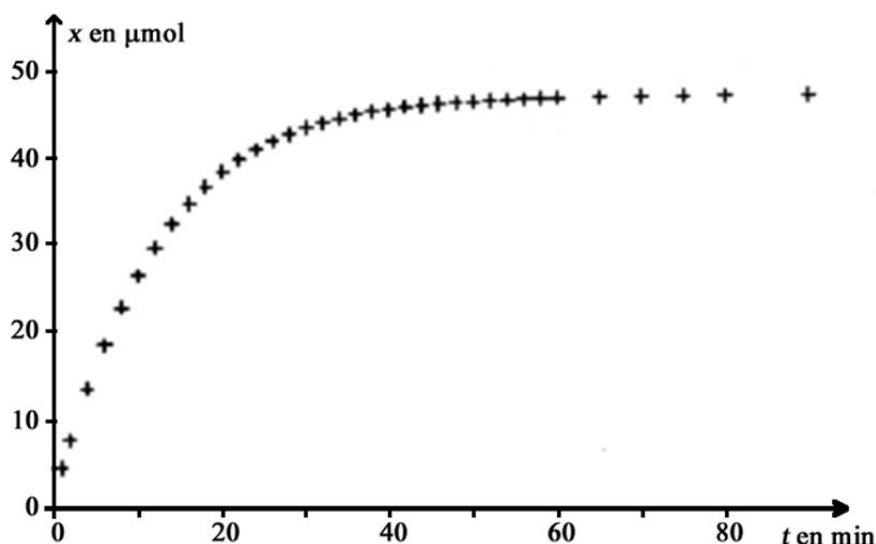
Exercice n°7

Les ions iodure I^- réagissent avec les ions peroxydisulfate $S_2O_8^{2-}$. L'équation associée à la réaction s'écrit :



A $t = 0$, on réalise un mélange réactionnel S à partir d'une quantité de matière d'ions iodure $n_I = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol et d'un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution aqueuse de peroxydisulfate de sodium $(2Na^+_{(aq)} + S_2O_8^{2-}_{(aq)})$ de concentration molaire en soluté apporté $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$.

La courbe ci-dessous représente l'évolution de l'avancement x en fonction du temps t .

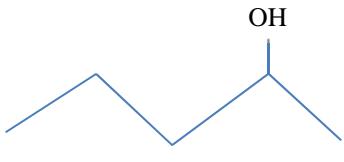


- a) Si la température augmente, la valeur de l'avancement maximal x_{max} sera plus importante.
- b) Pour obtenir, à l'instant $t = 10$ min, un avancement x égal à 0,015 mol, on peut utiliser un catalyseur.
- c) Le temps de demi-réaction est égal à environ 5 minutes.
- d) A l'instant $t = 20$ minutes, la quantité de matière restante en ions peroxydisulfate est égale à environ 12 μmol .

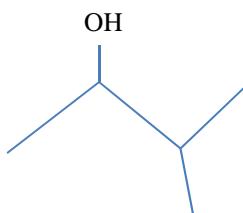
Exercice n°8

Les formules topologiques de deux molécules A et B sont données ci-dessous.

Molécule A



Molécule B

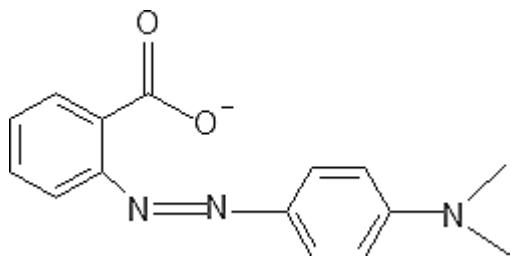


- a) La formule brute de la molécule A est : $C_5H_{11}O$
- b) La molécule B est un isomère de la molécule A.
- c) La molécule A ne possède pas de diastéréoisomères.
- d) La molécule A n'a que deux conformères.

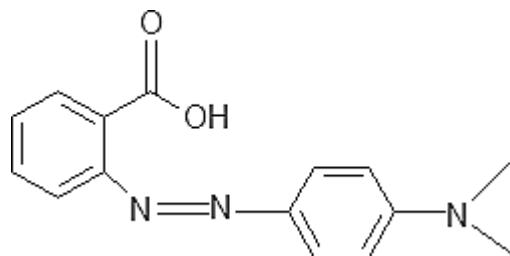
Exercice n°9

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré. Sa teinte est rouge en milieu très acide et jaune en milieu basique.

On a représenté ci-dessous la formule topologique des deux formes acide et basique présentes dans une solution aqueuse de cet indicateur coloré.



forme 1



forme 2

Donnée : constante d'acidité du couple (forme 2/forme 1) : $K_a = 10^{-5,2}$.

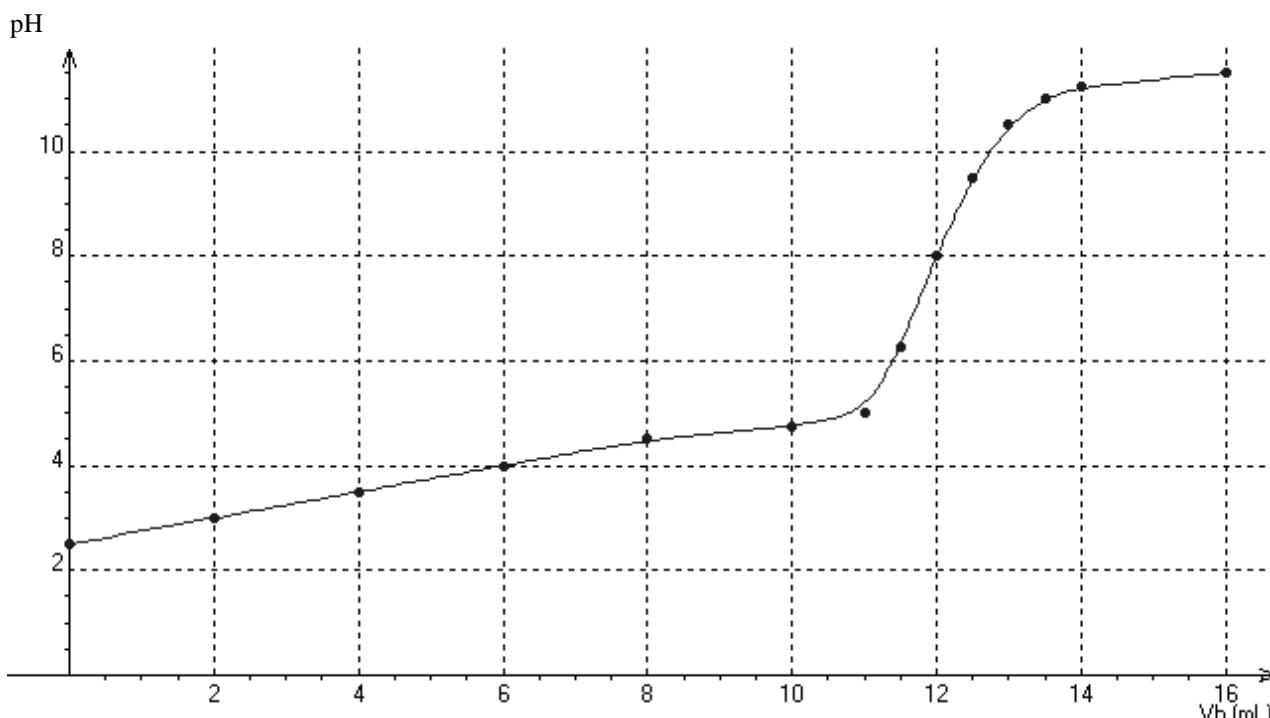
- a) La masse molaire ionique de la forme 1 est égale à 268 g.mol^{-1} .
 - b) Lorsque la forme 2 est prépondérante, la solution a une teinte jaune.
 - c) La forme 1吸吸 essentiellement dans le bleu.
 - d) A $pH = 4,2$, $\frac{[\text{forme 2}]}{[\text{forme 1}]} = \frac{1}{10}$

Exercice n°10

On désire doser l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ contenu dans un comprimé de vitamine C. On écrase un demi-comprimé de vitamine C dans un mortier. On introduit la poudre dans une fiole jaugée de 100 mL, on complète avec de l'eau distillée, on obtient la solution S.

On prélève 10 mL de la solution S que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de potassium $(K^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)})$ de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

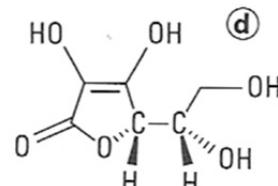
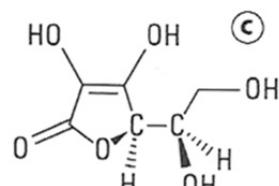
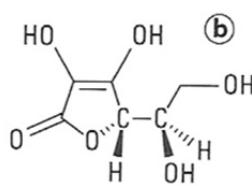
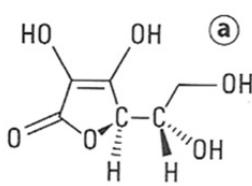
La courbe de ce titrage pH-métrique est représentée ci-dessous, où V_b est le volume d'hydroxyde de potassium versé.

**Données :**

couples acide/base intervenant au cours du dosage : $C_6H_8O_6^{(aq)} / C_6H_7O_6^{-}_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)} / HO^-_{(aq)}$;
masse molaire moléculaire de $C_6H_8O_6$: M ($C_6H_8O_6$) = 176 g.mol $^{-1}$.

- a) La valeur du pK_a du couple auquel appartient l'acide ascorbique est voisine de 4.
- b) L'acide ascorbique est un acide fort.
- c) Un comprimé contient plus de 250 mg de vitamine C.

Il existe quatre stéréoisomères de configuration a, b, c, et d de l'acide ascorbique dont l'un est la vitamine C.



- d) Parmi les quatre stéréoisomères de configuration de l'acide ascorbique a et c sont diastéréoisomères.

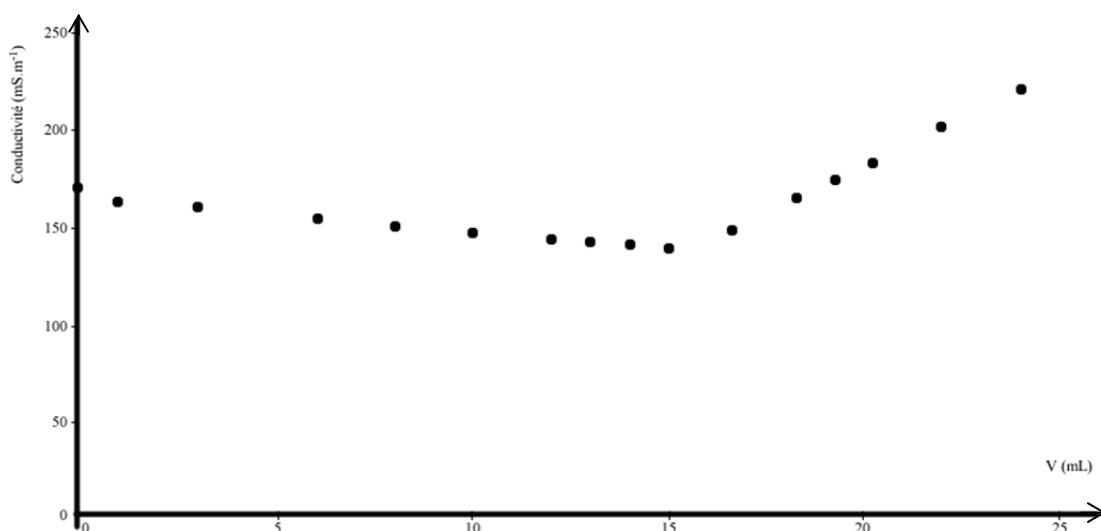
Exercice n°11

La concentration molaire en ions chlorure Cl^- peut être déterminée à l'aide d'un dosage conductimétrique. Un volume de la solution à doser est prélevé avec une pipette jaugée. Lors de l'ajout d'une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$) de concentration connue, la conductivité du mélange est mesurée.

La conductivité σ est donnée par la relation suivante : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_{i(aq)}]$ où λ_i et $[X_{i(aq)}]$ sont respectivement la conductivité molaire ionique et la concentration molaire de l'ion i .

La réaction support de cette transformation chimique est : $\text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{AgCl}_{(s)}$.

L'évolution de la conductivité en fonction du volume de solution de nitrate d'argent introduit est présentée ci-dessous.

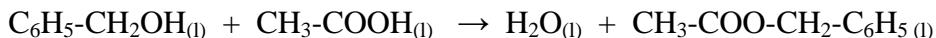


- a) Avant le volume équivalent, l'une des raisons expliquant la diminution de la conductivité du mélange est la formation du précipité de chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$.
- b) Le volume équivalent de ce dosage est environ égal à 16 mL.
- c) La conductivité du mélange croît après le volume équivalent car il y a de plus en plus d'ions chlorure dans le mélange.
- d) Un dosage pH-métrique peut être utilisé pour déterminer la concentration molaire en ions chlorure.

Exercice n°12

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréable de nombreux fruits et fleurs ainsi que de parfums artificiels. Ainsi l'éthanoate de benzyle a l'odeur "fleurie" du jasmin.

L'éthanoate de benzyle peut-être synthétisé par la réaction suivante :

Protocole pour la synthèse de l'éthanoate de benzyle

Introduire dans un ballon, avec précaution, 18,0 g d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$, 10,8 g d'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$, 3 gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.

Chauffer le mélange à ébullition douce pendant 30 minutes environ avec le montage à reflux ci-contre.

Laisser refroidir le mélange.

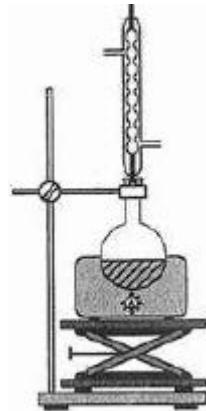
Introduire 50 mL environ d'une solution saturée de chlorure de sodium et mélanger.

Transvaser ce mélange dans une ampoule à décanter. Agiter.

Laisser décanter les deux phases.

Après avoir séparé les phases, introduire dans la phase organique une pointe de spatule de sulfate de magnésium : un desséchant.

Après filtration, peser la phase organique.

**Données :**

Espèce chimique	Acide éthanoïque	Alcool benzylique	Ethanoate de benzyle	Eau	Eau salée
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60	108	150	18	
Température d'ébullition	118°C	205°C	215°C	100°C	
Densité	1,05	1,04	1,06	1	1,25
Solubilité dans l'eau	totale	faible	faible		totale
Solubilité dans l'eau salée	totale	faible	nulle	totale	

- a) L'utilisation du montage à reflux permet de dire que cette réaction n'est pas totale.
- b) La phase organique dans l'ampoule à décanter se trouve au-dessus.
- c) L'eau salée facilite la séparation entre les deux phases.

Lors d'un essai, la masse obtenue d'éthanoate de benzyle est égale à 7,5 g.

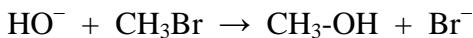
- d) Le rendement de cette transformation chimique est égal à 50%.

Exercice n°13

On s'intéresse aux mécanismes de réaction.

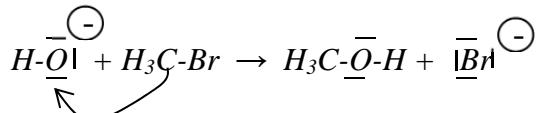
- Une flèche courbe correspond au déplacement d'un doublet d'électrons.
- L'ion hydrogène est un site donneur de doublet d'électrons.

Une réaction de substitution peut être modélisée par l'équation suivante :



Donnée : l'électronégativité du brome est supérieure à celle du carbone.

- Le mécanisme suivant permet d'expliquer cette réaction de substitution.

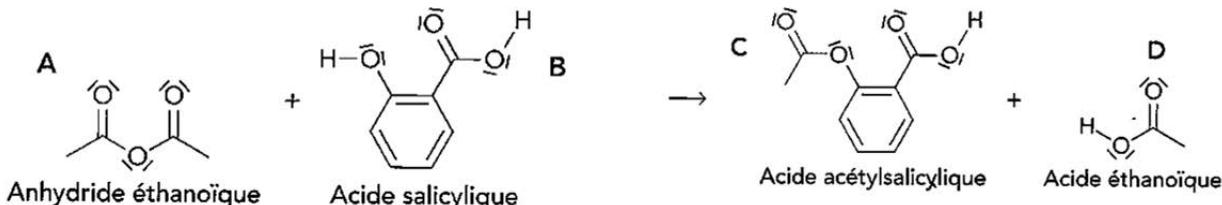


- L'atome de carbone lié au brome est un site donneur de doublet d'électrons.

Exercice n°14

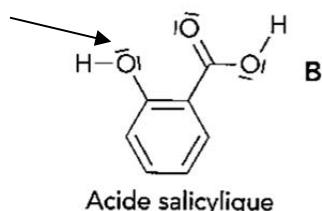
L'acide acétylsalicylique est le principe actif de l'aspirine. La synthèse de l'acide acétylsalicylique peut être réalisée au laboratoire à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque.

La réaction de synthèse a pour équation :

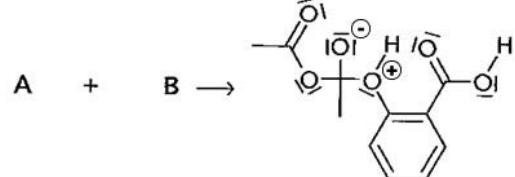


Donnée : l'électronégativité de l'oxygène est supérieure à celle du carbone.

- Le bilan de cette synthèse est une réaction de substitution.
- L'atome d'oxygène, désigné par la flèche ci-dessous, est un site accepteur de doublet d'électrons.



En réalité la réaction de synthèse est un mécanisme qui se fait en plusieurs étapes dont la première étape a pour équation :



- La réaction de la première étape du mécanisme est une réaction d'addition.
- La seconde étape du mécanisme de la réaction de synthèse est une réaction acido-basique.

Exercice n°15

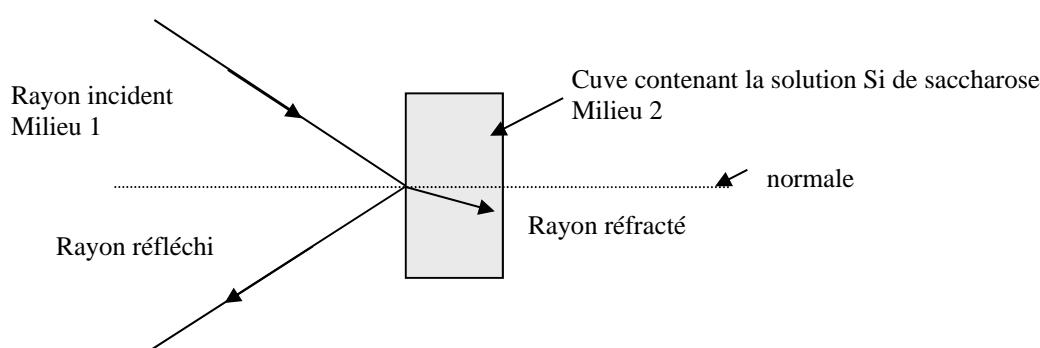
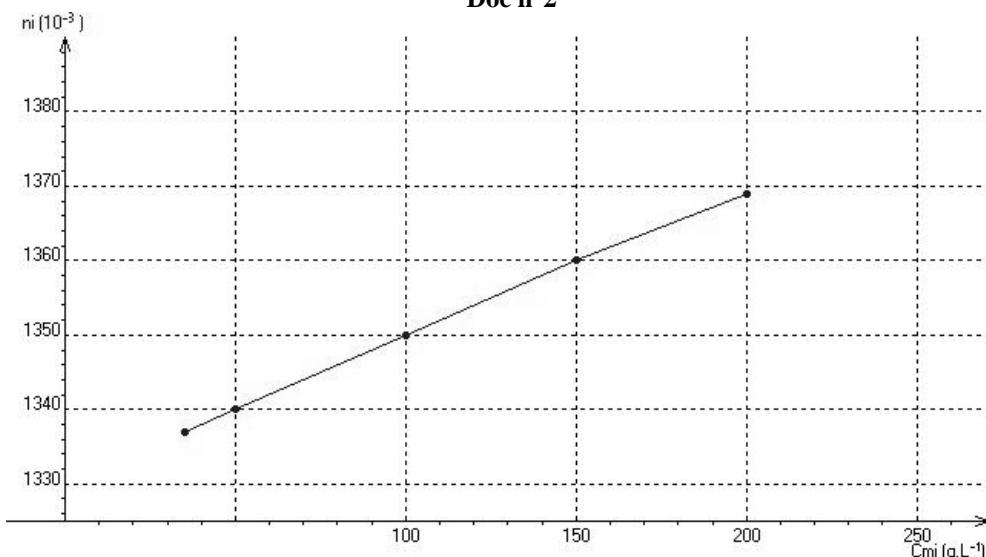
Lorsque le raisin est mûr, la concentration en saccharose (sucre) atteint ou dépasse $6,00 \cdot 10^{-1}$ mol par litre de jus de raisin. Les vendanges peuvent commencer, les grappes de raisin sont à maturité optimale.

Le maître de chais sait qu'il faut 18,0 g de sucre par litre de jus pour obtenir un degré d'alcool.

Il utilise la réfractométrie, technique basée sur la mesure de l'indice de réfraction n d'un milieu transparent pour trouver la quantité de sucre dans ses jus de raisin et en déduire le degré d'alcool de son vin.

Dans un premier temps, il mesure l'indice de réfraction n_i de différentes solutions S_i de saccharose, de concentrations massiques Cm_i connues, en les plaçant successivement dans une cuve traversée par un rayon lumineux **Doc n°1**. Ses mesures sont rassemblées et permettent de tracer le graphe $n_i = f(Cm_i)$ en **Doc n°2**.

Dans un second temps, il mesure l'indice de réfraction de deux échantillons A et B de jus de raisin vendangé quelque temps auparavant. Les résultats sont réunis dans le tableau du **Doc n°3**.

Doc n°1**Doc n°2****Doc n°3**

jus	Indice n de réfraction
A	1.344
B	1.380

Données : masse molaire du saccharose : 342 g.mol^{-1} .

L'indice de réfraction n d'un milieu transparent est donné par la relation $n = \frac{c}{v}$ où c est la célérité de la lumière dans le vide et v la célérité de la lumière dans le milieu considéré.

Loi de Descartes : l'angle d'incidence i_1 dans le milieu 1 d'indice n_1 et l'angle de réfraction i_2 dans le milieu 2 d'indice n_2 sont liés par la relation $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$.

- La réfraction est le changement de direction d'un rayon lumineux lorsqu'il traverse la surface de séparation de deux milieux transparents d'indice différent.
- Le jus B est plus sucré que le jus A.
- Le raisin du jus A est mûr.
- Le jus B est un jus qui a un degré d'alcool supérieur à $12,5^\circ$.

Exercice n°16

Le territoire du Québec possède de nombreux lacs appelés « lacs acides » dont le pH est inférieur ou égal à 5,0. Cette acidité d'origine naturelle ou humaine est survenue au cours des cent dernières années.

Touchés par les pluies acides, émises par les grosses industries, les résidents du lac des Hauteurs doivent, pour contrer l'effet de l'acidité, épandre de la chaux sur leur terrain et planter des feuillus. La réduction des émissions polluantes représente vraisemblablement la meilleure solution à long terme pour éliminer le problème des pluies acides. Toutefois, en attendant ces réductions, il faut parfois recourir à des solutions temporaires : le chaulage représente l'une de ces rares alternatives.

Au Québec, le chaulage a été évalué expérimentalement par le ministère de l'environnement et de la faune. Une vingtaine de lacs, principalement dans la région des trois rivières sont maintenant chaulés. Cette technique consiste à augmenter le pH du lac en y versant une base solide telle que le carbonate de calcium.

La réaction de chaulage considérée comme totale s'écrit :



Des demandes d'aides financières sont réclamées car le coût de la tonne de carbonate de calcium $\text{CaCO}_3_{(\text{s})}$ se situe aux environs de 1200 euros et ces lacs ont des volumes pouvant atteindre 500 millions de m^3 . De plus, une fois réalisé, le chaulage du plan d'eau permet un retour à la normale pendant seulement une quinzaine d'années, il faut ensuite renouveler l'opération.

D'après le ministère du développement durable de l'environnement et des parcs.

Données : masse molaire du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g.mol}^{-1}$;

couples acide/base intervenant au cours du chaulage : CO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$;

$V = 500$ millions de m^3 .

- Pour être qualifié d'acide, un lac de volume V doit contenir au minimum 5,0 millions de moles d'ions oxonium H_3O^+ .
- L'ion carbonate CO_3^{2-} est une espèce amphotère.
- Pour obtenir un pH final égal à 6,0 dans l'eau d'un lac acide de volume V , de pH initial égal à 5,0, il faut y déverser environ 23 tonnes de carbonate de calcium.
- Le coût du chaulage pour augmenter d'une unité le pH d'un lac de volume V dépasse les 200 000 euros.