

BANQUE D'ÉPREUVES FESIC

Concours Puissance 11 - LaSalle Beauvais

Admission en 1^{ère} année après bac

ÉPREUVE DE CHIMIE

Samedi 16 mai 2015 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	
<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 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

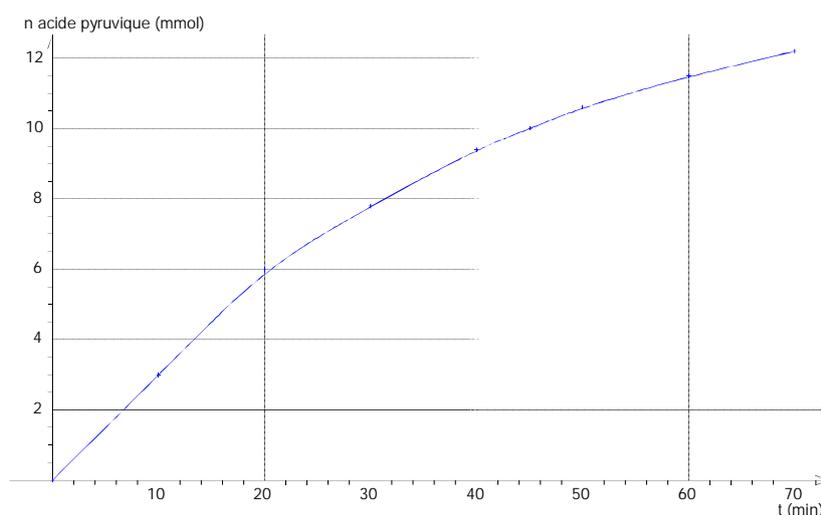
H	C	N	O	Zn
1,0	12,0	14,0	16,0	65,4

Exercice n°1

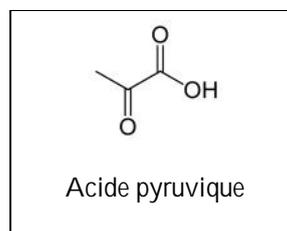
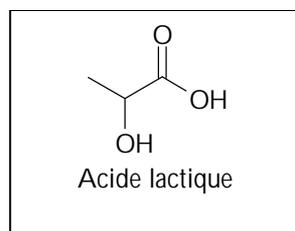
L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle dans divers processus biochimiques, en particulier dans les muscles, lors d'un effort. L'acide lactique s'accumule dans la cellule, puis passe la membrane cellulaire pour se retrouver dans la circulation sanguine. Le foie recycle l'acide lactique par un processus d'oxydation, qui donne lieu selon une transformation totale à la formation d'acide pyruvique.

On étudie l'évolution au cours du temps d'un mélange de 20 mmol d'acide lactique et d'une solution de permanganate de potassium acidifié, les ions permanganate étant en excès.

L'évolution de la quantité de matière d'acide pyruvique formé en fonction du temps est représentée ci-dessous :



Données :

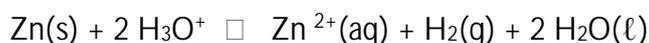


- Le nom systématique de l'acide pyruvique est acide 2-hydroxybutanoïque.
- Il existe deux énantiomères de l'acide lactique.
- La masse molaire de l'acide pyruvique est égale à : $M = 92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Le temps de demi-réaction est égal à : $t_{1/2} = 35 \text{ minutes}$.

Exercice n°2

La combustion des matières fossiles et la présence de dioxyde de carbone dans l'atmosphère rendent les précipitations acides. Celles-ci s'écoulent sur les toits et sont recueillies par les gouttières métalliques constituées de zinc.

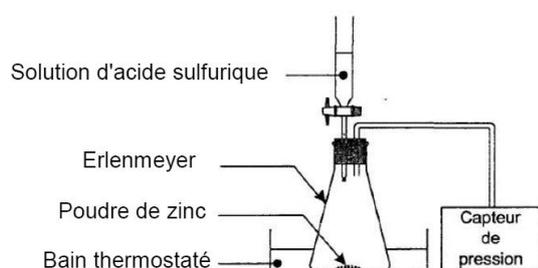
Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



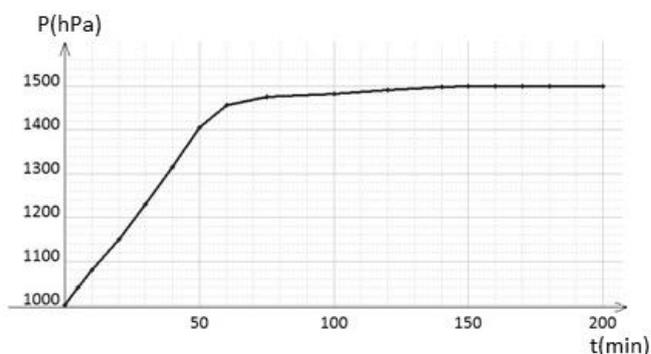
Pour étudier cette réaction considérée comme totale, on réalise au laboratoire l'expérience schématisée sur le document 1 (doc1). On verse 50 mL d'un acide fort de concentration molaire $2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans un erlenmeyer contenant 5,2 g de poudre de zinc.

On mesure, grâce à un capteur de pression, l'évolution de la pression P au cours du temps puis on trace l'évolution de la pression en fonction du temps. Ce graphique est représenté sur le document 2 (doc2).

On note ΔP la variation de pression : $\Delta P = P - P_0$. La pression P_0 est la pression, dans l'erlenmeyer, à l'instant $t = 0 \text{ min}$.



doc1



doc2

Données : $\theta = 27^\circ\text{C}$;
 $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;
 Loi des gaz parfaits : $P\cdot V = n\cdot R\cdot T$;
 P est la pression du gaz (en pascal) ; V est le volume occupé par le gaz (en m^3) ;
 n est la quantité de matière gazeuse (en mole) ; R est la constante des gaz parfaits ;
 T est la température absolue (en kelvin) avec $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$;
 Aide au calcul : $5,2 = 65,4 \times 0,08$.

- La variation de pression dans l'erlenmeyer est proportionnelle à la quantité de dihydrogène formé.
- La quantité de dihydrogène formé est égale à la quantité de zinc introduit.
- Le volume de gaz dégagé dans l'enceinte est environ égal à 2,5 L.
- A la fin de la transformation il reste au fond de l'erlenmeyer moins de la moitié de la quantité de matière initiale de zinc.

Exercice n°3

On fait réagir une solution d'iodure de méthyle (CH_3I) avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) en excès. La concentration molaire initiale de l'iodure de méthyle dans ce mélange est notée C_0 . Il se forme alors du méthanol (CH_3OH) de concentration C' et des ions iodure (I^-).

L'équation modélisant la réaction s'écrit : $\text{CH}_3\text{I} + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{I}^-(\text{aq})$

L'évolution de la concentration de la solution d'iodure de méthyle peut se mettre sous la forme :

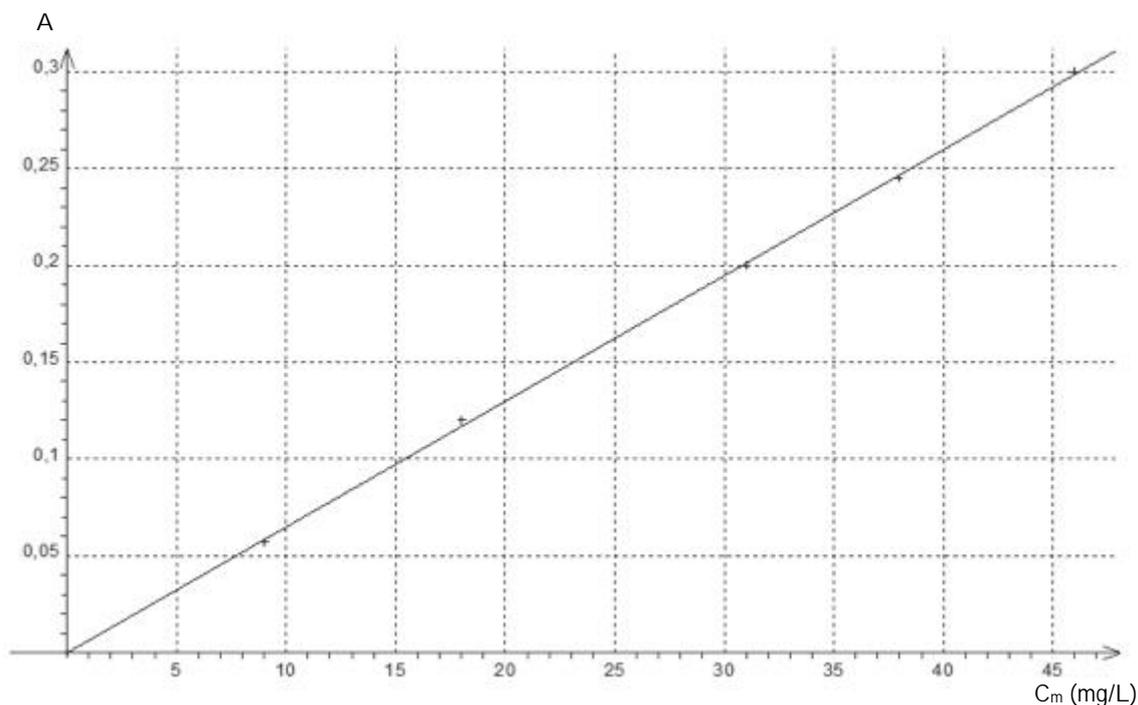
$C \rightarrow \frac{a}{1 + b \cdot t}$; les valeurs de a et b sont constantes.

- A $t = 0$ s, la valeur de a est égale à C_0 .*
- A la fin de la réaction il ne reste plus d'iodure de méthyle dans le milieu réactionnel.*
- Le temps de demi-réaction est égal à : $t_{1/2} = b$.*
- La concentration C' du méthanol peut s'écrire sous la forme : $C' \rightarrow \frac{C_0 \cdot b \cdot t}{1 + b \cdot t}$.*

Exercice n°4

Les ions nitrite NO_2^- (aq) sont incolores en solution aqueuse. Pour les doser, on se propose, après prélèvement d'un échantillon de 1 mL de solution, d'ajouter 1 mL de réactif de Griess. On obtient une solution aqueuse colorée rouge qui permet d'effectuer un dosage colorimétrique par spectrophotométrie. 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 nitrites dans un aquarium et on mesure une absorbance $A = 0,15$. Des solutions étalons, préparées dans les mêmes conditions, ont permis d'obtenir la droite d'étalonnage $A = f(C_m)$ représentée ci-dessous, où C_m est la concentration massique en ions nitrite dans l'échantillon prélevé.



- La longueur d'onde choisie doit correspondre à un maximum d'absorption de la solution.
- La longueur d'onde de 520 nm correspond à une radiation rouge.
- La concentration massique en ions nitrite est égale à environ 23 mg.L^{-1} .
- La concentration molaire en ions nitrite dans l'aquarium est égale à environ $0,50 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Exercice n°5

La Bétadine® est un antiseptique local à base de diiode utilisé afin de lutter contre la multiplication des bactéries.

Bétadine.
Antiseptique local
Principe actif : diiode.
Bétadine 10 %
Polyvidone iodée : 9,5 g pour 100 mL.



La polyvidone iodée est un complexe formé par l'association d'une molécule de polyvidone et d'une molécule de diiode (I_2).

On souhaite vérifier l'indication concernant la polyvidone iodée figurant sur l'étiquette de cet antiseptique. Pour cela on dilue dix fois la solution commerciale de bétadine. On prélève 10 mL de la solution diluée que l'on titre avec une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$) de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré, le thiodène.

L'équation de la réaction de titrage est : $I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$.

L'équivalence est obtenue pour 16,0 mL de thiosulfate de sodium versé.

Donnée : masse molaire du polyvidone iodée : $M = 2363 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Le prélèvement, pour effectuer la dilution, se fait avec une éprouvette graduée.*
- A l'équivalence la quantité de thiosulfate de sodium versée est double de celle du diiode initiale.*
- La concentration en diiode dans la solution commerciale de Bétadine est égale à $4,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$.*
- L'information concernant le polyvidone iodée est exacte.*

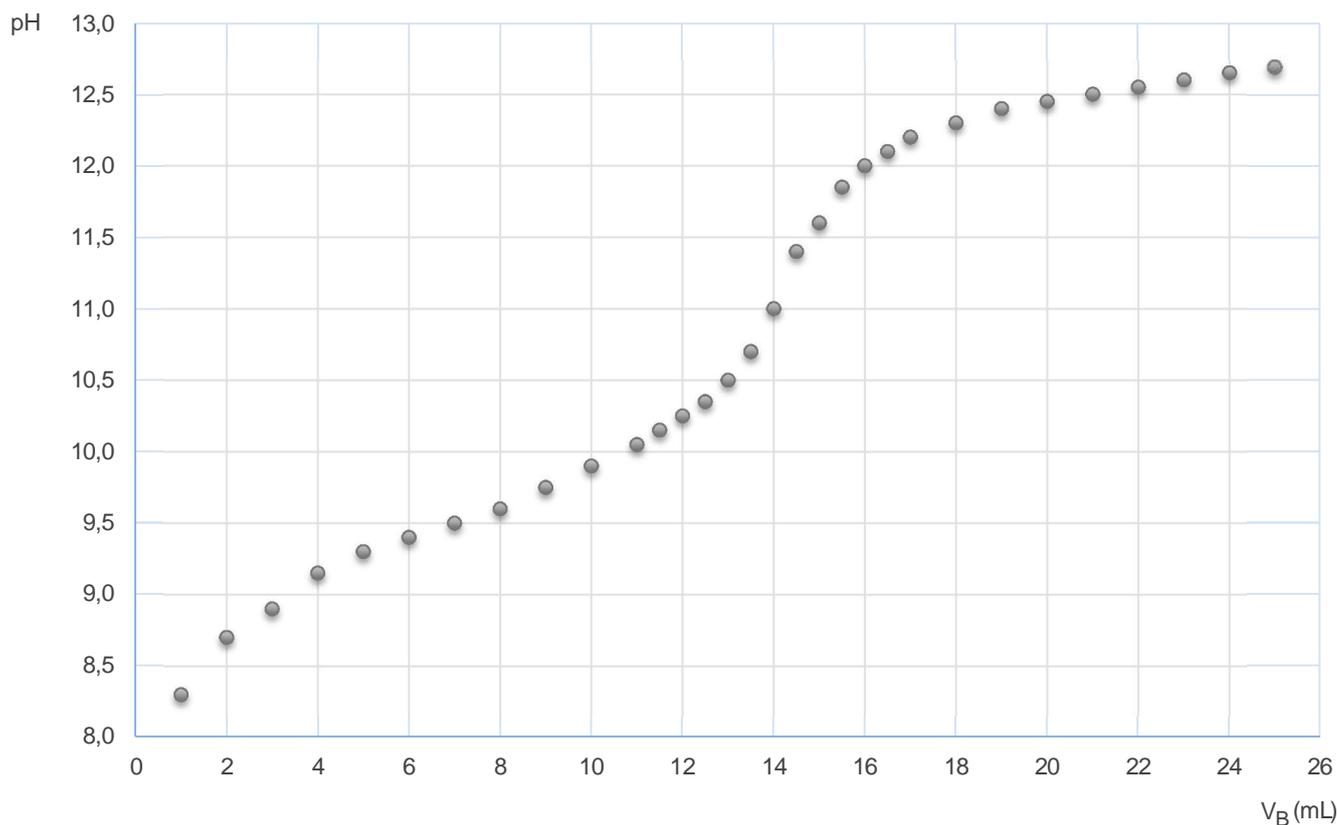
Exercice n°6

Une solution aqueuse d'un acide faible, noté AH, est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration massique en soluté apporté $C_m = 8,00 \text{ g.L}^{-1}$. L'évolution du pH en fonction du volume versé V_B de cette solution est donnée ci-dessous.

L'équation associée à la transformation chimique est la suivante : $\text{AH} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Données : Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Document 1 : évolution du pH en fonction du volume V_B introduit.



Document 2 : quelques indicateurs colorés.

	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage approximative
vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
bleu de bromothymol	jaune	bleue	6,0 – 7,6
phénophtaléine	incolore	rose	8,3 – 10,0
jaune d'alizarine	jaune	rouge	10,1 – 12,0
alizarine	rouge	violet	11,1 – 12,4

- La concentration molaire apportée en ion hydroxyde HO^- est égale à $0,200 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le volume à l'équivalence est de $14,5 \text{ mL}$.
- L'indicateur coloré à utiliser est la phénophtaléine.
- A l'équivalence, une des espèces majoritaires est la base A^- .

Exercice n°7

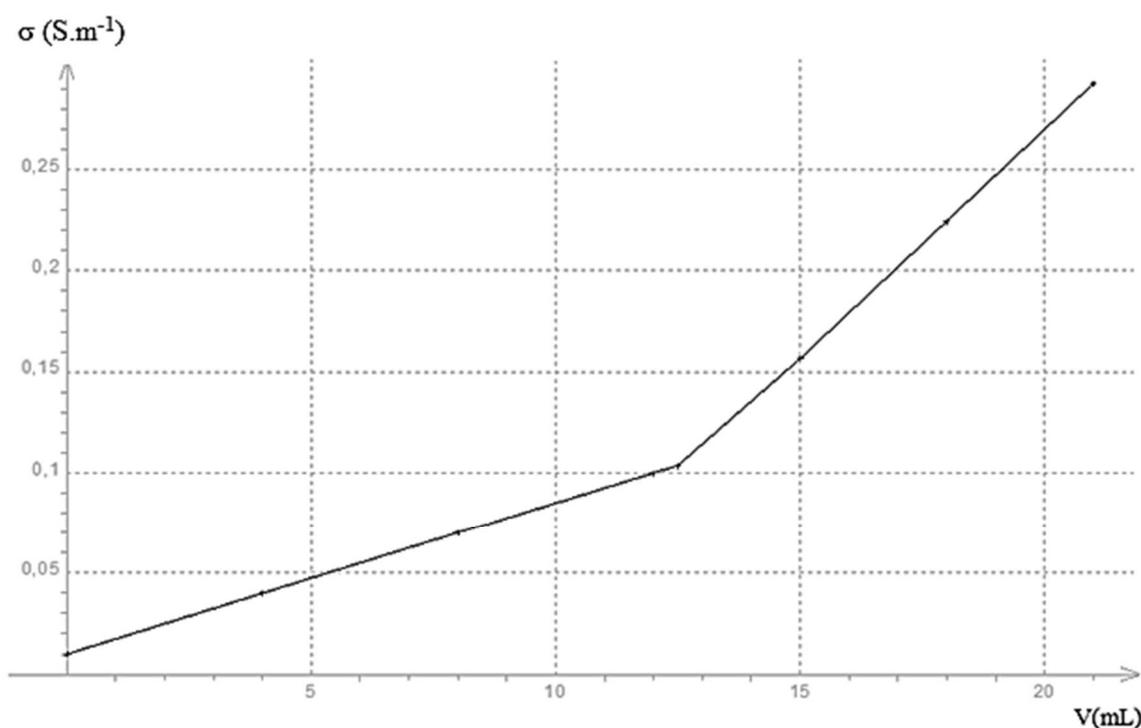
Les vinaigres sont des solutions aqueuses contenant de l'acide éthanóique, de formule CH_3COOH . Le degré ou le pourcentage indiqué sur les bouteilles de vinaigre correspond à la masse d'acide éthanóique, exprimée en gramme, contenue dans 100 g de vinaigre.

On titre, par conductimétrie, un volume de 100 mL d'une solution contenant 5,0 g de vinaigre pur, par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La réaction de titrage est la suivante :



La courbe du titrage donnant l'évolution de la conductivité en fonction du volume d'hydroxyde de sodium introduit est représentée ci-dessous :



Donnée : Masse molaire de l'acide éthanóique : $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- L'augmentation de la conductivité de la solution avant l'équivalence est principalement due à l'augmentation de la concentration en ions hydroxyde dans la solution.
- La courbe de titrage montre que la conductivité molaire ionique λ_{HO^-} des ions hydroxyde est supérieure à celle des ions éthanóate.
- La quantité de matière d'acide éthanóique dans la solution titrée est égale à 5,0 mmol.
- Le degré du vinaigre titré est égal à 8,0.

Exercice n°8

L'aspirine est un médicament permettant de lutter contre la fièvre, la douleur et favorisant la fluidité du sang.

Il existe sous deux formes, la forme acide appelé acide acétylsalicylique de formule $C_9H_8O_4$ et la forme basique appelé ion acétylsalicylate.

La solubilité de l'aspirine n'est pas très élevée dans l'eau : il est plus facile d'avaler un comprimé non effervescent avec de l'eau que d'essayer de le dissoudre car on obtient une solution saturée.

Données : Constante d'acidité du couple acide acétylsalicylique/ion acétylsalicylate : $K_a = 10^{-4,2}$;
Masse molaire de l'aspirine : $M = 180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
Aide au calcul : $180 \times 0,018 \approx 3,3$;
Masse d'eau froide ou chaude permettant de dissoudre complètement 1,0 g d'aspirine :

eau à 25°C	eau à 100°C
300 g	14 g

- a) *La solubilité de l'aspirine dans l'eau diminue lorsque la température augmente.*
b) *La concentration molaire maximale en acide acétylsalicylique d'une solution obtenue en dissolvant 1,0 g d'aspirine dans de l'eau à 25°C est environ égale à 1,8 mmol.L⁻¹.*

Durant la digestion, le pH de l'estomac est voisin de 1,5.

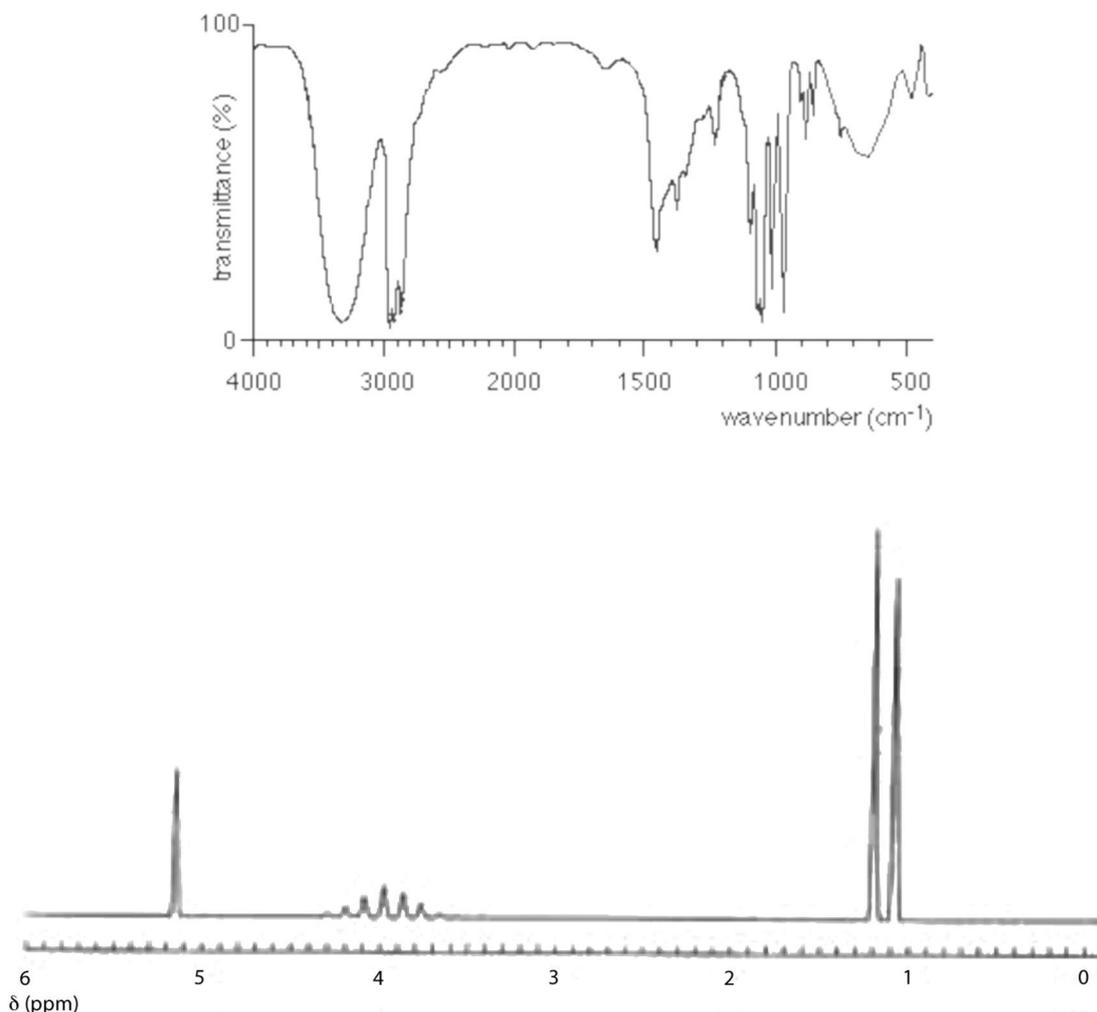
- c) *C'est la forme acide de l'aspirine qui est prédominante au sein de l'estomac.*

La forme acide de l'aspirine est soluble dans les lipides comme ceux constituant la barrière lipidique des cellules de l'estomac. Le pH à l'intérieur de ces cellules vaut 7,2.

- d) *La concentration de la forme basique est 1000 fois supérieure à celle de la forme acide à l'intérieur des cellules.*

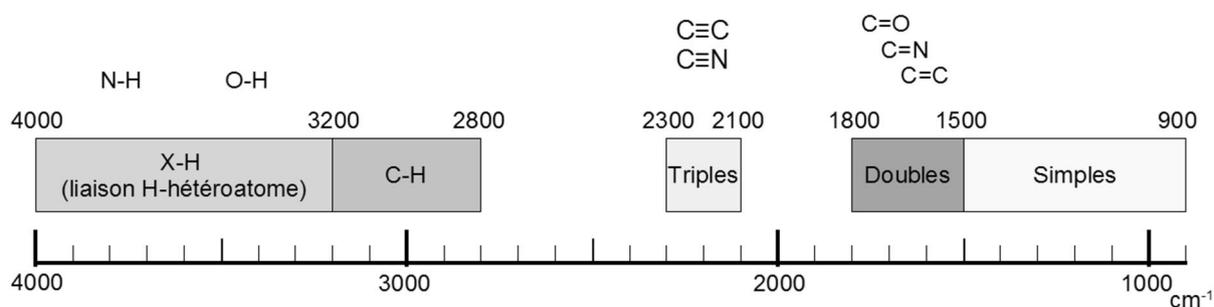
Exercice n°9

On fait réagir un bromoalcane de formule C_3H_7Br avec de l'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) en solution alcoolique. En fin de réaction, l'analyse d'un échantillon du mélange réactionnel permet par un test aux ions argent d'identifier la présence d'ions bromure. L'analyse spectroscopique IR et RMN de l'échantillon donnent les résultats ci-dessous :



Données :

Bandes d'absorption en spectroscopie I.R.

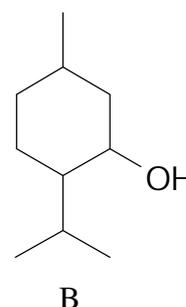
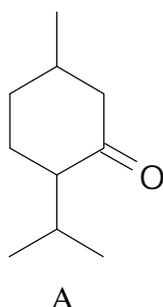


- Le produit de la réaction est une cétone.
- La molécule possède trois groupes de protons équivalents.
- Le multiplet qui sort à 4 ppm est un quintuplet.
- Le bromoalcane qui réagit avec l'hydroxyde de sodium est le 1-bromopropane.

Exercice n°10

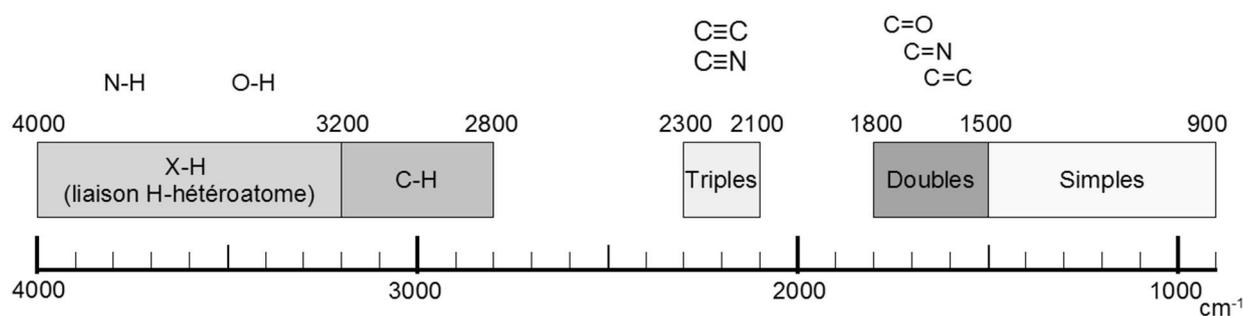
Le menthol est un composé organique obtenu soit par synthèse, soit par extraction à partir de l'huile essentielle de menthe poivrée ou d'autres huiles essentielles de menthe. Ces huiles essentielles contiennent également de la menthone, qui peut être synthétisée par oxydation du menthol.

On donne ci-dessous les représentations topologiques de l'un des 8 stéréoisomères du menthol et de l'un des quatre stéréoisomères de la menthone.



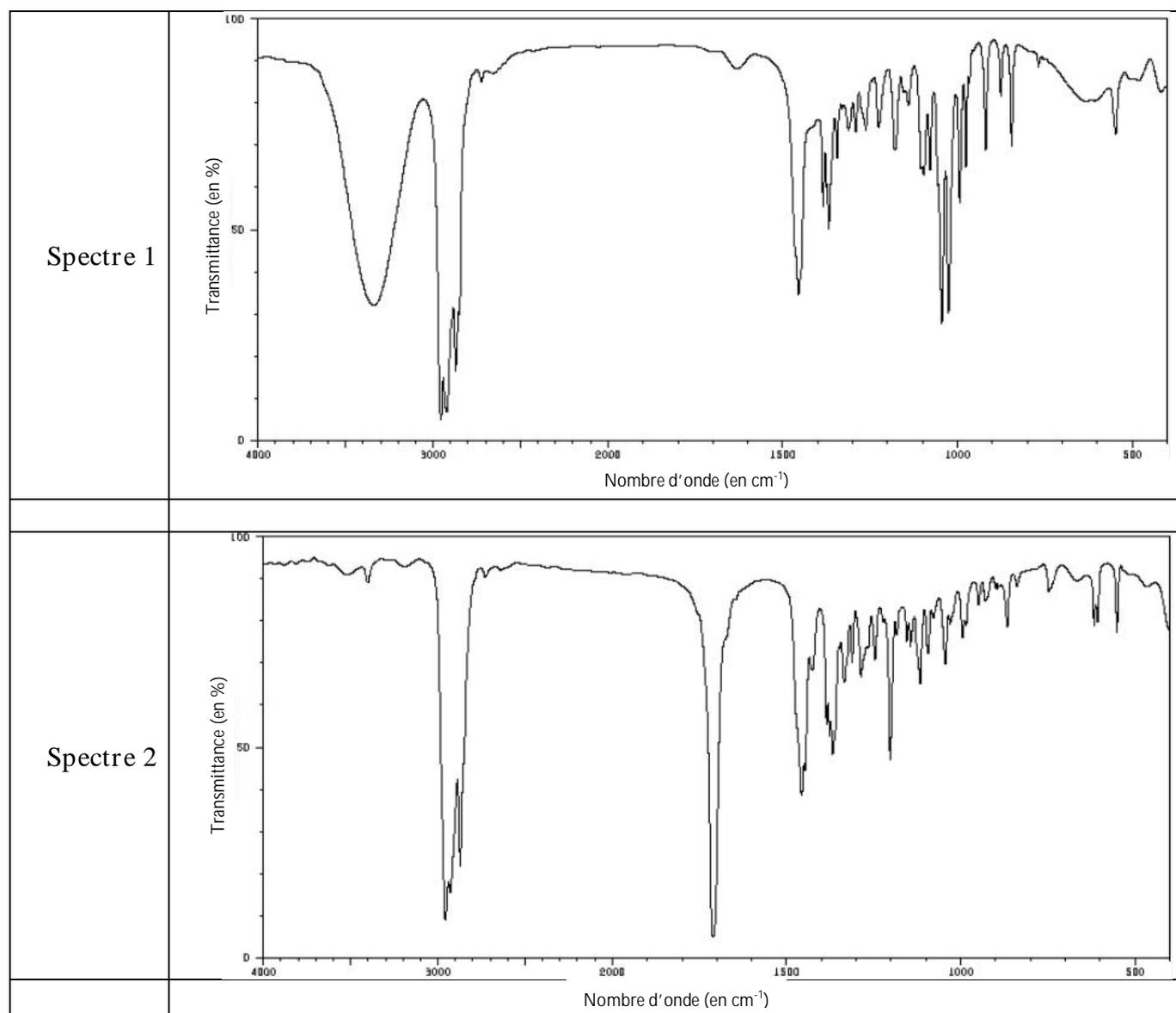
Données :

Bandes d'absorption en spectroscopie I.R.



- La molécule A est le menthol.
- Les molécules A et B sont des stéréoisomères de conformation.
- La molécule A comporte 3 carbones asymétriques.

Les deux spectres infrarouges ci-dessous sont pour l'un celui d'un des stéréoisomères du menthol, pour l'autre celui d'un des stéréoisomères de la menthone.



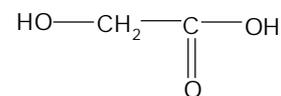
d) *Le spectre 1 correspond à la molécule B.*

Exercice n°11

L'acide glycolique est obtenu à partir d'extrait de canne à sucre, de betterave ou de raisin.

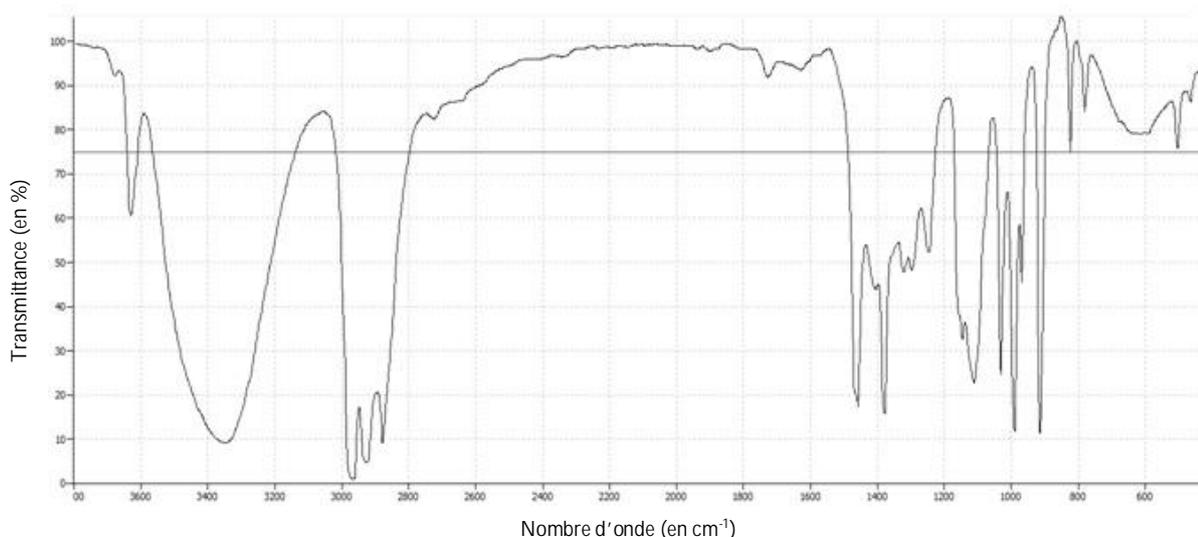
Grâce à son excellente capacité à pénétrer la peau, il est très utilisé dans les produits de soins. Il permet d'améliorer la texture et l'apparence de la peau. Il peut réduire les rides, l'acné ou l'hyperpigmentation.

figure1 : formule de l'acide glycolique



Données :

Document 1 : spectre infra-rouge



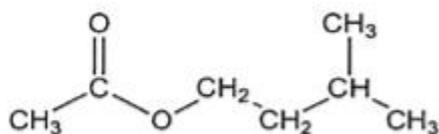
Bandes d'absorption en spectroscopie IR

Liaison	C=C	C=O _{acide}	C=O _{aldéhyde, cétone}	C-H	O-H
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	1000 - 1250	1680-1710	1650 - 1730	2800 - 3000	3200 - 3700

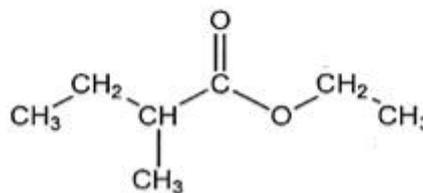
- La figure 1 donne la représentation de Lewis de l'acide glycolique.
- L'acide glycolique possède deux fonctions alcool.
- Le document 1 est le spectre de l'acide glycolique.
- La largeur de la bande de la liaison -OH, pour l'acide glycolique liquide, est importante à cause de la présence de liaison hydrogène intermoléculaire.

Exercice n°13

Lorsque les fruits mûrissent, leurs membranes cellulaires s'oxydent ; il en résulte la formation de deux molécules A et B représentées ci-dessous :

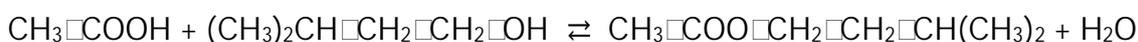


A



B

Au laboratoire, on réalise dans un ballon la synthèse du composé A en chauffant à reflux, pendant 30 minutes, 11 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 30 mL d'acide éthanóique pur et 1 mL d'acide sulfurique concentré en présence de quelques grains de pierre ponce. Après traitement du ballon, on récupère 13 mL de la molécule A. Cette réaction est appelée réaction d'estérification. L'équation associée à cette transformation s'écrit :



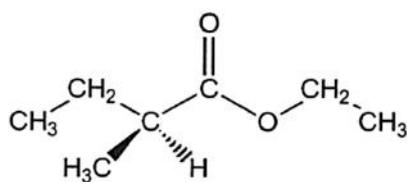
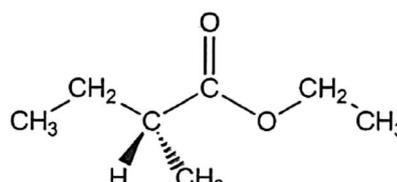
Données : Densités par rapport à l'eau à 20 °C et masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

	Molécule A	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanóique
Densité	0,87	0,80	1,05
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	130	88	60

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

- A et B sont isomères.
- A s'appelle le 3-méthylbutanoate d'éthyle.
- Le rendement de la réaction est égal à 87%.

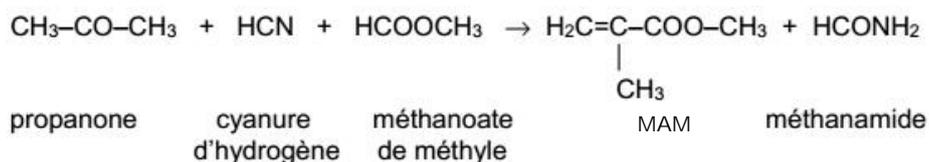
Le composé B présente deux stéréoisomères B₁ et B₂ dessinées ci-dessous :

B₁B₂

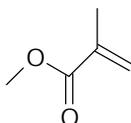
- B₁ et B₂ sont des diastéréoisomères.

Exercice n°14

Le méthacrylate de méthyle, noté MAM, est une espèce chimique utilisée pour produire un polymère thermoplastique transparent, le polyméthacrylate de méthyle, plus connu sous son nom commercial : le plexiglass. Un des procédés de fabrication appelé le misubishi gas chemicals ou MGC consiste en une synthèse dont l'équation est modélisée ci-dessous par :



Données : Formule topologique du MAM :



Masses molaires en g.mol^{-1} :

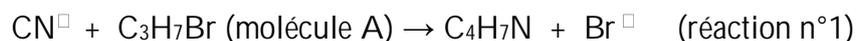
Propanone : 58 ; cyanure d'hydrogène : 27 ; méthanoate de méthyle : 60 ; MAM : 100.

- Le MAM ne possède pas de stéréoisomères de conformation.*
- Le MAM possède une isomérie Z/E.*
- La propanone donne deux signaux en spectroscopie RMN.*
- Le mélange de 580 kg de propanone, 270 kg de cyanure d'hydrogène et de 600 kg de méthanoate de méthyle permet de produire une tonne de MAM.*

Exercice n°15

Les gants en nitrile permettent de diminuer les risques d'allergies provoquées par les gants en latex. Les nitriles, de formule générale $C_nH_{2n-1}N$, peuvent être obtenus par réaction entre un ion cyanure CN^- et un halogénoalcane.

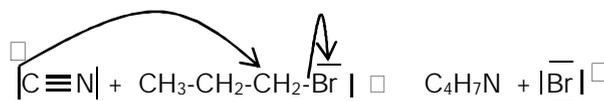
Cette réaction peut être modélisée par l'équation suivante :



Données : L'électronégativité du brome est supérieure à celle du carbone.

Doc 1 : schéma de Lewis de l'ion cyanure $[C \equiv N]^-$

Doc 2: mécanisme de la réaction

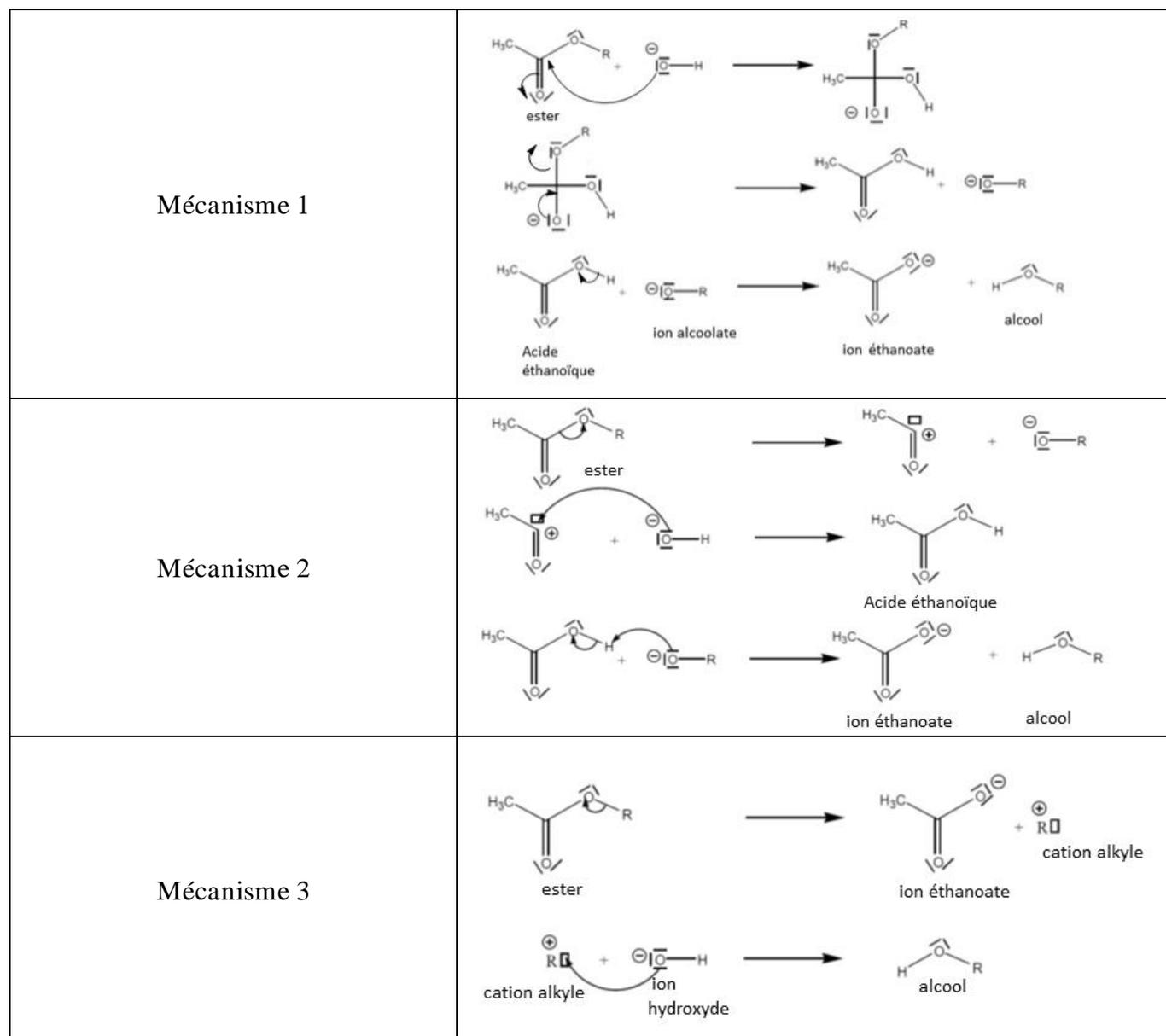


- L'ion cyanure possède un site donneur et un site accepteur d'électron.
- Le carbone lié au brome, dans l'halogénoalcane (molécule A), est un site accepteur d'électrons.
- Une flèche courbe correspond au déplacement d'un doublet d'électron.
- La réaction n°1 est une réaction d'élimination.

Exercice n°16

On envisage trois mécanismes réactionnels pour la réaction d'hydrolyse basique d'un ester.

L'équation modélisant la transformation s'écrit : $\text{RCOOR}' + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$.



- Les ions hydroxyde HO^- sont des sites donneurs d'électrons.
- Lors d'une hydrolyse basique, les ions hydroxyde jouent un rôle de catalyseur.
- Dans la dernière étape du mécanisme 1, une flèche courbe (non représentée) devrait partir du doublet de l'oxygène de l'ion alcoolate vers le carbone du groupement carboxyle porté par l'acide éthanóique.

Pour valider les hypothèses concernant les mécanismes, une technique consiste à remplacer, dans un des réactifs, un atome ou un groupe d'atomes par des isotopes de manière à pouvoir les utiliser comme « traceurs ». A la fin de la transformation, la position des traceurs dans une chaîne carbonée est repérée grâce à des techniques de spectroscopie comme, par exemple, la résonance magnétique nucléaire (RMN). On utilise souvent en chimie organique un isotope rare de l'oxygène, l'oxygène 18 (au lieu de l'isotope le plus abondant ^{16}O).

Dans l'exemple de l'hydrolyse basique, on effectue la réaction avec l'ion hydroxyde HO^- , dans lequel l'oxygène est l'isotope ^{18}O . On constate expérimentalement que cet oxygène « lourd » se retrouve uniquement dans l'anion éthanóate.

- Seul le mécanisme 1 correspond aux constatations expérimentales concernant le traceur.

