

BANQUE D'ÉPREUVES FESIC

Concours Puissance 11 - LaSalle Beauvais

Admission en 1^{ère} année après bac

ÉPREUVE DE CHIMIE

Samedi 17 mai 2014 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

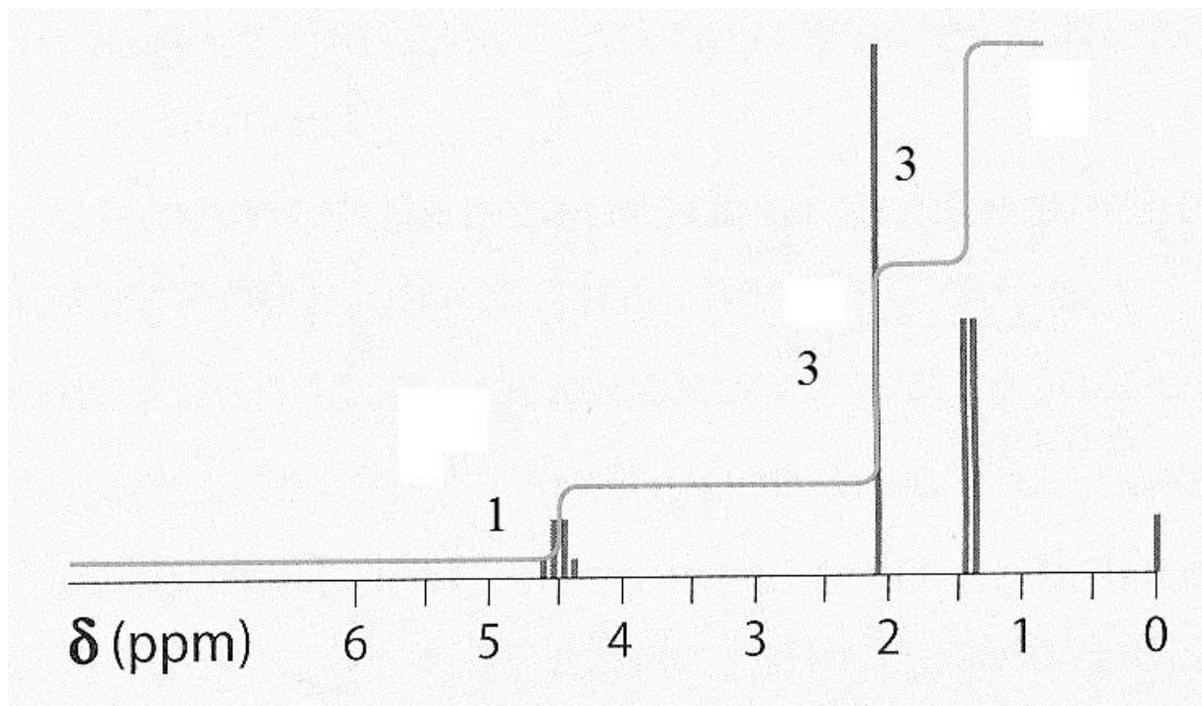
Attention : vous ne disposez que d'une seule feuille de réponses. En cas d'erreur, vous devez annuler votre réponse comme indiqué ci-dessus. Toutefois, en cas de force majeure, une seconde feuille pourra vous être fournie par le surveillant.

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

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

Exercice n°1

On cherche à identifier une molécule de formule brute $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$ dont le spectre de RMN est représenté ci-dessous :

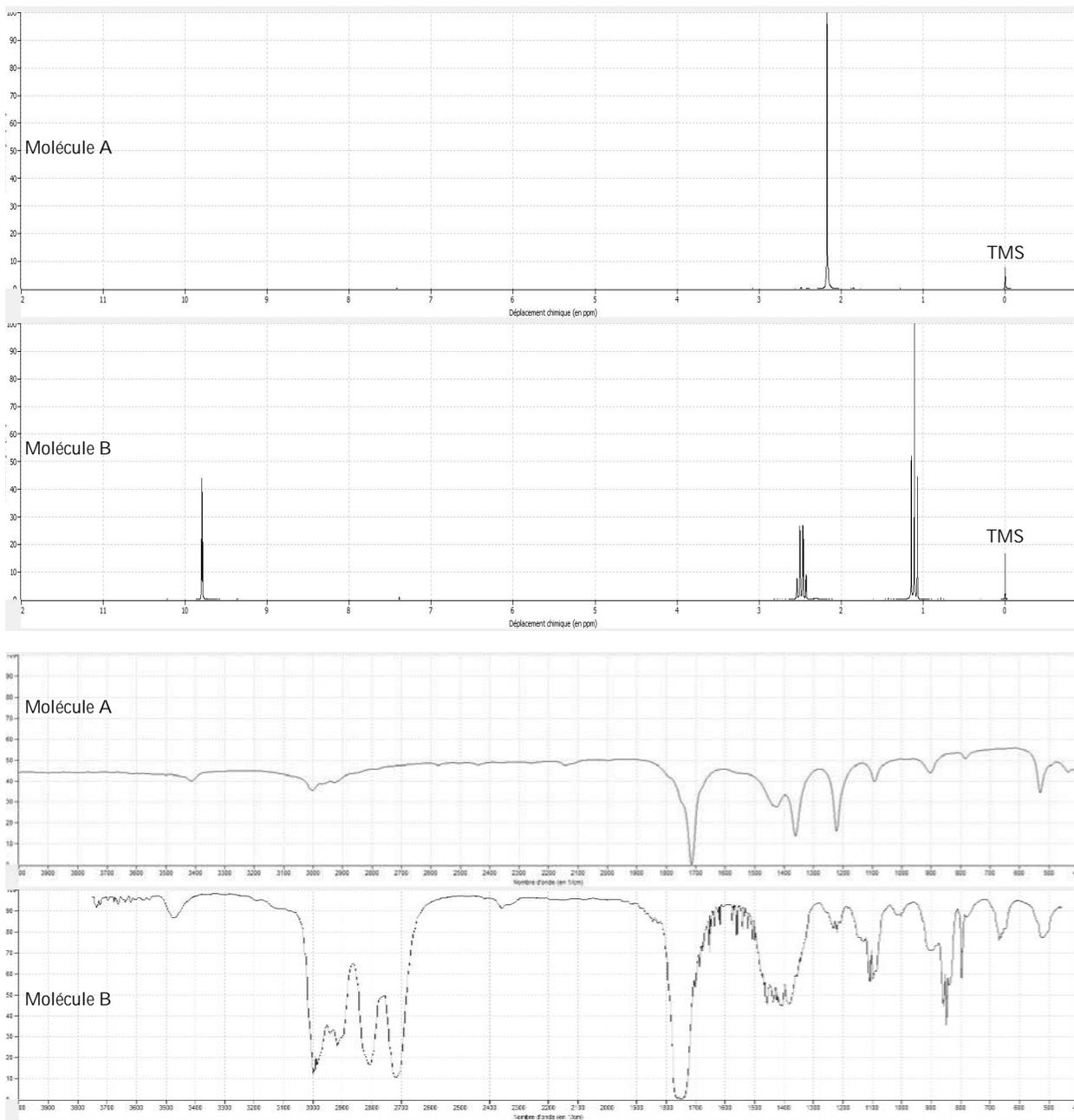


Donnée : l'électronégativité du chlore et de l'oxygène est supérieure à celle du carbone.

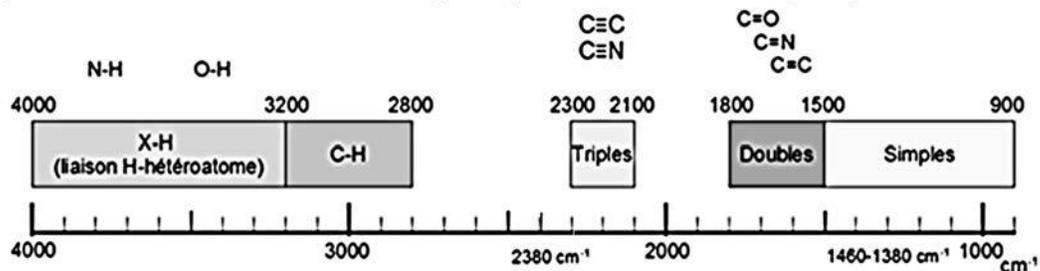
- Il y a sept groupes d'atomes d'hydrogène équivalents dans la molécule.
- Le signal de déplacement chimique $\delta = 2,1$ ppm correspond à des protons possédant quatre voisins.
- Les protons responsables du signal à 4,5 ppm sont plus proches des atomes de chlore et d'oxygène que les protons donnant le signal à 2,1 ppm.
- Cette molécule est du 1-chlorobutan-2-one.

Exercice n°2

On a réalisé les spectres RMN et IR de deux composés oxygénés A et B, dont l'un a pour formule brute C_3H_6O .



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



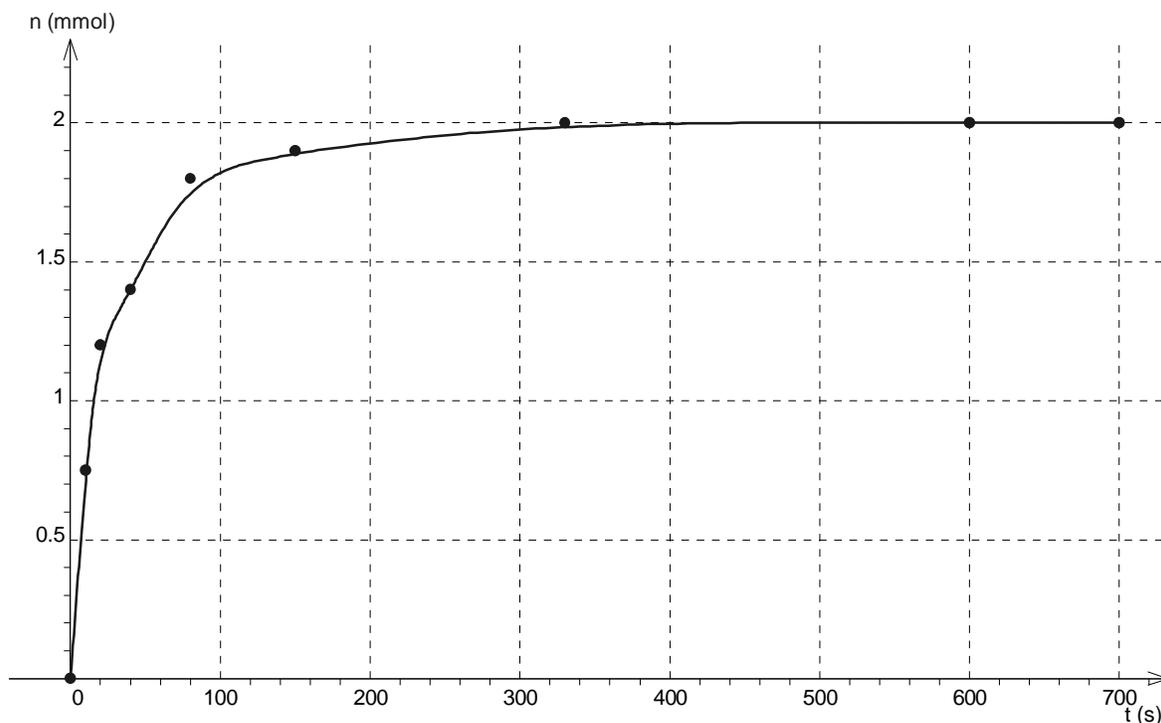
- La molécule A est un alcool.
- Dans la molécule A, il y a un seul groupe de protons équivalents.
- Dans la molécule B, le proton responsable du signal à 9,8 ppm n'a pas de protons voisins.
- La molécule B est le propanone.

Exercice n°3

Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium de formule $\text{CaCO}_3(\text{s})$. Lors du détartrage d'une cafetière, l'acide lactique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) contenu dans le détartrant réagit sur le tartre qui s'est formé dans la cafetière suivant la réaction d'équation :



La quantité de matière de dioxyde de carbone, $\text{CO}_2(\text{g})$ formé, est mesurée au cours du temps. L'évolution de cette quantité de matière n en fonction du temps est représentée ci-dessous :

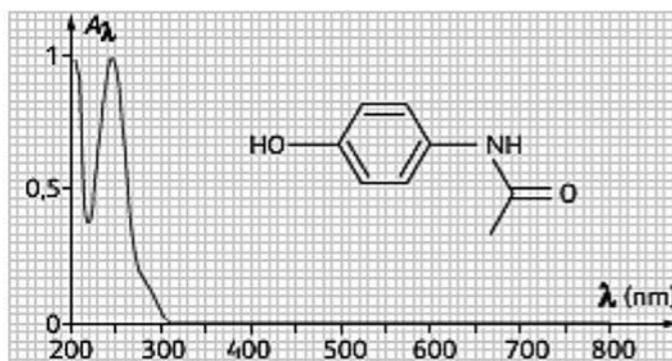


Données : le tartre est le réactif limitant ;
La masse molaire moléculaire de CaCO_3 est : $M = 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

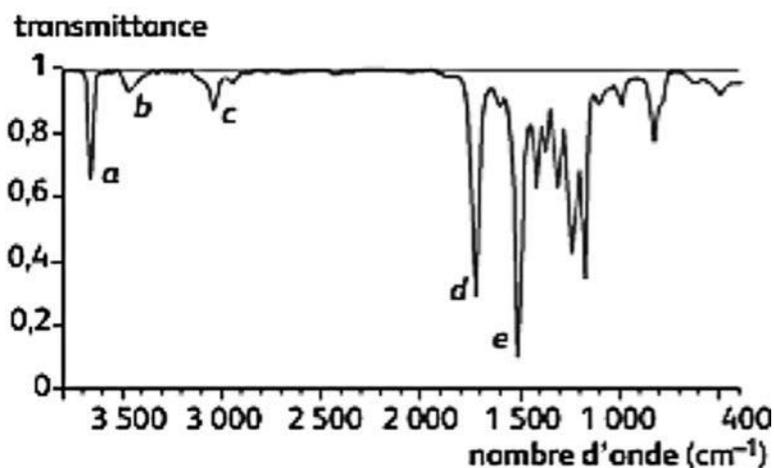
- A l'état initial, la masse de tartre dans la cafetière est de 200 mg.
- La durée de détartrage est estimée à environ 6 min.
- Le temps de demi-réaction est de 3 min.
- Une augmentation de la concentration molaire en acide lactique diminue le temps de demi-réaction.

Exercice n°4

On dispose d'une solution de paracétamol de concentration molaire c égale à $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On réalise, à une longueur d'onde λ , le spectre UV-visible de cette solution, dans une cuve de longueur $\ell = 1,0 \text{ cm}$, représenté ci-dessous :



On effectue la synthèse du paracétamol à partir du 4-aminophénol. Une fois l'opération terminée, le spectre IR du produit obtenu est réalisé et proposé ci-dessous :



Données : Table IR

Liaison	$\text{O}-\text{H}$	$\text{N}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{tri}}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$	$\text{C}=\text{O}$
λ (cm^{-1})	3200 à 3650	3100 à 3500	3000 à 3100	2800 à 3000	1650 à 1750
Liaison	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	
λ (cm^{-1})	1620 à 1690	1415 à 1470	1000 à 1250	1050 à 1450	

• 4-aminophénol



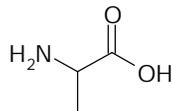
- Le paracétamol possède le groupe amide.
- La longueur d'onde correspondant à un nombre d'onde de valeur $1\,000 \text{ cm}^{-1}$ est égale à 10 nm .
- Le coefficient d'absorption molaire du paracétamol, pour $\lambda = 250 \text{ nm}$, vaut $\epsilon = 2,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- La synthèse du paracétamol est réussie.

Exercice n°5

La L-alanine est l'un des 22 acides aminés codés génétiquement. Elle est hydrophobe et est le deuxième plus petit acide aminé parmi les 22 derrière la glycine. L'alanine est un acide aminé non essentiel et a été isolée dès 1879. La dénomination IUPAC est acide 2-aminopropanoïque ou acide α -aminopropionique. On trouve également dans la nature l'énantiomère D-alanine, qui participe en particulier à la construction du peptidoglycane, le constituant principal de la paroi des bactéries. La D-alanine est formée à partir de L-alanine par l'action d'une isomérase, l'alanine racémase.

D'après Wikipédia

- a) La L-alanine contient un groupement acide et un groupement amide.
 b) La L-alanine a pour formule topologique :



- c) La L-alanine possède un carbone asymétrique.
 d) La masse molaire moléculaire de la L-alanine est égale à 89 g.mol^{-1} .

Exercice n°6

Le menthol est un anesthésique local possédant des qualités anti-inflammatoires. Il est largement répandu pour soulager l'irritation mineure de la gorge. Deux stéréoisomères du menthol sont représentés sur la figure 1.

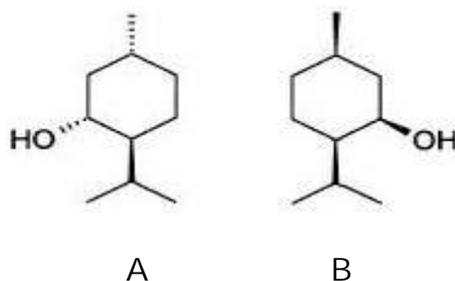


Figure 1

- a) Dans le stéréoisomère B, le groupe hydroxyle se trouve au-dessus du cycle considéré comme plan.
 b) Le stéréoisomère A possède plus de conformères que de diastéréoisomères.
 c) Le menthol possède trois carbones asymétriques.
 d) Les stéréoisomères A et B sont énantiomères.

Exercice n°7

La menthone est un des constituants de certaines espèces de menthe, dont la menthe poivrée « *Mentha piperita* ». Son odeur et sa saveur fraîche, analogues à celles de la menthe, en font un arôme très utilisé dans les produits alimentaires.



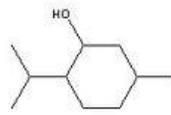
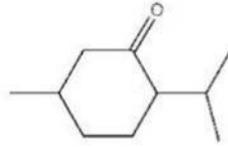
La menthone est obtenue par oxydation du menthol en milieu acide. Cette oxydation est réalisée par l'ion permanganate MnO_4^- .

L'équation associée à cette réaction est :



On se propose d'oxyder 15,6 g de menthol. Pour cela, on utilise un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ \text{(aq)} + \text{MnO}_4^- \text{(aq)}$) de concentration molaire $c = 0,800 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée de quelques millilitres d'acide sulfurique concentré.

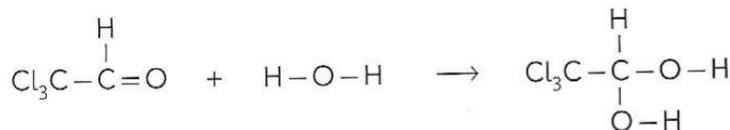
Données :

	menthol	menthone
Formule brute	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
Formule topologique		
Masse molaire en g.mol^{-1}	156	154
Température d'ébullition en $^{\circ}\text{C}$	215	209
Température de fusion en $^{\circ}\text{C}$	43	-6,5

- La menthone est une cétone.
- A température ambiante (20°C), la menthone et le menthol ont le même état physique.
- A l'état initial, le mélange est dans les proportions stœchiométriques.
- En supposant la réaction totale, la masse de menthone obtenue est de 15,4 g.

Exercice n°8

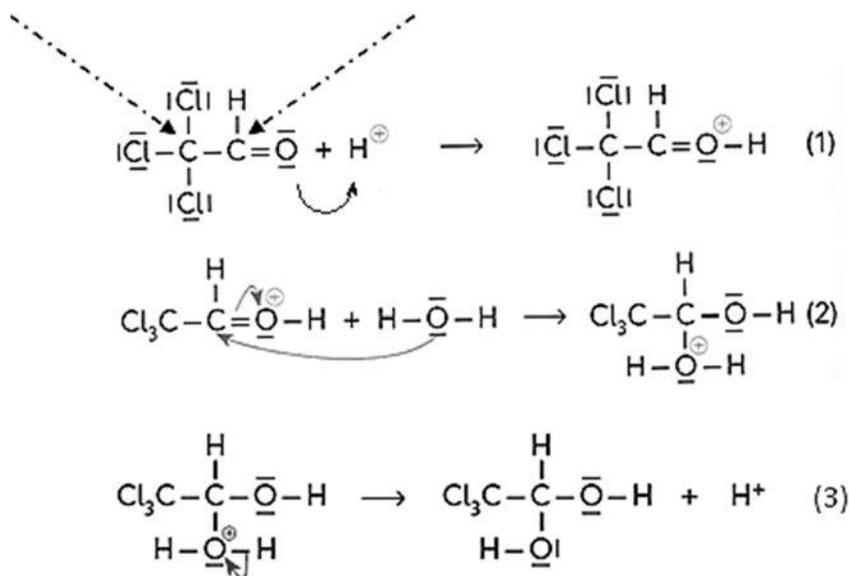
Certains pays autorisent l'utilisation de l'hydrate de chloral comme sédatif. Celui-ci est obtenu en réalisant l'hydratation en milieu acide du chloral selon la réaction bilan :



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

- Cette réaction est une réaction de substitution.
- Dans le spectre RMN de l'hydrate de chloral, on observerait 3 signaux.

Le mécanisme de la réaction correspondant à l'hydratation du chloral est le suivant :



- Les atomes de carbone, désignés par les flèches en pointillées, sont des sites accepteurs d'électron.
- Les ions hydrogène provenant de l'acide jouent le rôle de catalyseur.

Exercice n°9

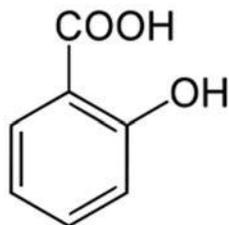
Le pH d'une solution d'acide salicylique, de concentration molaire $c = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, est égal à 3. Le volume de la solution est $V = 50,0 \text{ mL}$.

Donnée : constante d'acidité du couple (acide salicylique/ion salicylate) : $K_a = 10^{-3}$.

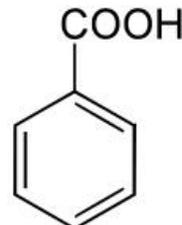
- La solution est acide.
- La réaction est totale.
- Dans la solution, l'espèce majoritaire est l'acide salicylique.
- L'avancement à l'équilibre est $x_{\text{eq}} = 10^{-3} \text{ mol}$.

Exercice n°10

Un technicien prépare deux solutions, l'une d'acide salicylique et l'autre d'acide benzoïque. La concentration molaire des deux solutions est égale à $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.



acide salicylique
 $pK_a = 3,0$



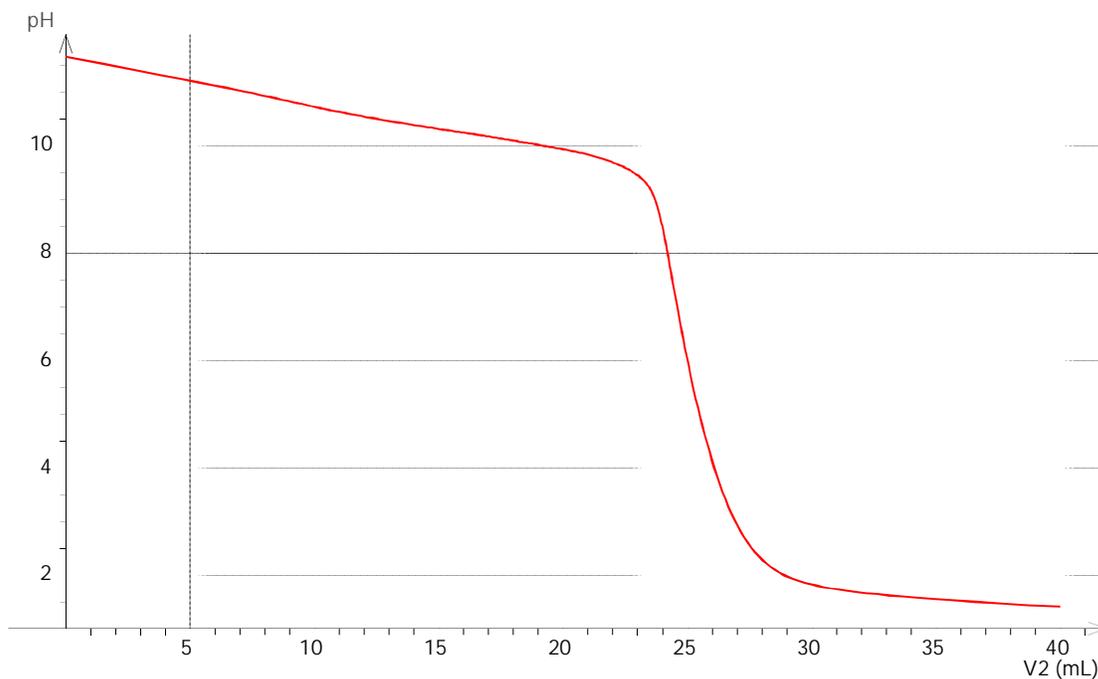
acide benzoïque
 $pK_a = 4,2$

- Le pH de la solution d'acide salicylique est égal à 2,0.*
- L'acide benzoïque et l'acide salicylique sont des isomères.*
- Le pH de la solution d'acide benzoïque est supérieur à celui de la solution d'acide salicylique.*
- A $pH = 4,2$, la concentration molaire de l'acide benzoïque est égale à celle de sa base conjuguée.*

Exercice n°11

On réalise le titrage pH-métrique d'un volume $V_1 = 25,0$ mL d'une solution aqueuse de méthylamine $\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq})$ de concentration c_1 inconnue par l'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration $c_2 = 0,100$ mol.L⁻¹.

L'évolution du pH en fonction du volume V_2 d'acide chlorhydrique ajouté est donnée ci-dessous :



Données : Couples acide-base intervenant au cours du titrage:



Indicateur coloré	Zone de virage		
	Coloré	Zone de virage	Coloré
Bleu de thymol	Rouge	1,2 - 2,8	Jaune
Rouge de bromophénol	Jaune	5,2 - 6,8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 - 10,0	Rose

- La méthylamine est une base de Brönsted.
- A l'équivalence, les espèces majoritaires sont l'eau et les ions oxonium H_3O^+ .
- L'indicateur coloré le plus approprié pour ce titrage est le rouge de bromophénol.
- La concentration c_1 de la solution de méthylamine est égale à 0,050 mol.L⁻¹.

Exercice n°12

Le Synthol®, créé en 1925 par M. Roger, est une solution alcoolisée utilisée en application locale pour calmer les douleurs, décongestionner et désinfecter.

On peut lire sur la notice (cadre ci-dessous), la composition du médicament.

Pour 100 g de solution, la composition en substance active est :

Levomenthol	0,2600 g
Vératrole	0,2600 g
Résorcinol	0,0210 g
Acide salicylique	0,0105 g

Les autres composants sont l'huile essentielle de géranium, l'huile essentielle de cédrat, le jaune de quinquina (E104).

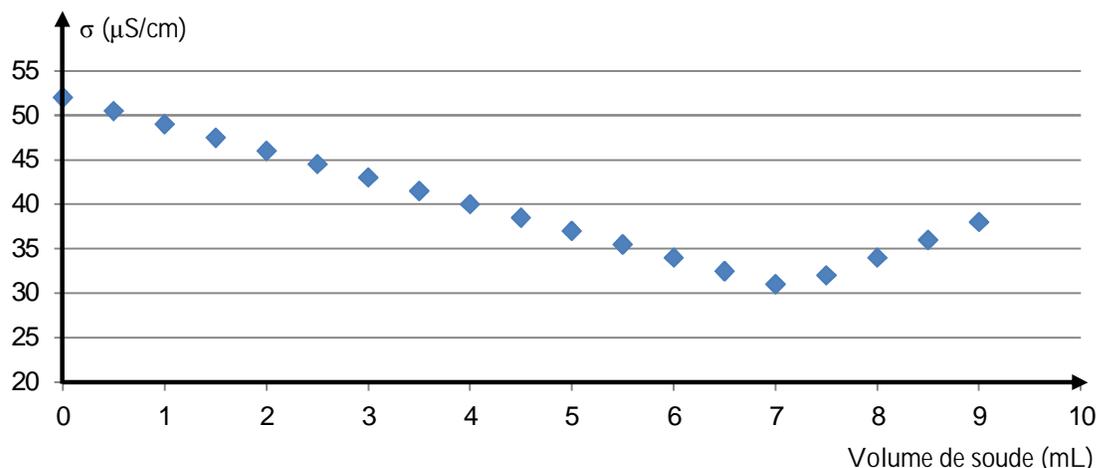
Toutes les espèces chimiques présentes dans le Synthol® sont solubilisées dans un solvant à base d'éthanol à 96% et d'eau purifiée (titre alcoolique 34,5% en volume).

On souhaite vérifier la concentration molaire en acide salicylique ($C_7H_6O_3$). Pour cela, on effectue un titrage conductimétrique. Le volume du Synthol® dosé est $V_A = 100,0$ mL et la solution titrante est une solution de soude ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$).

L'équation associée à la réaction du titrage est :



La courbe de titrage est représentée ci-dessous :

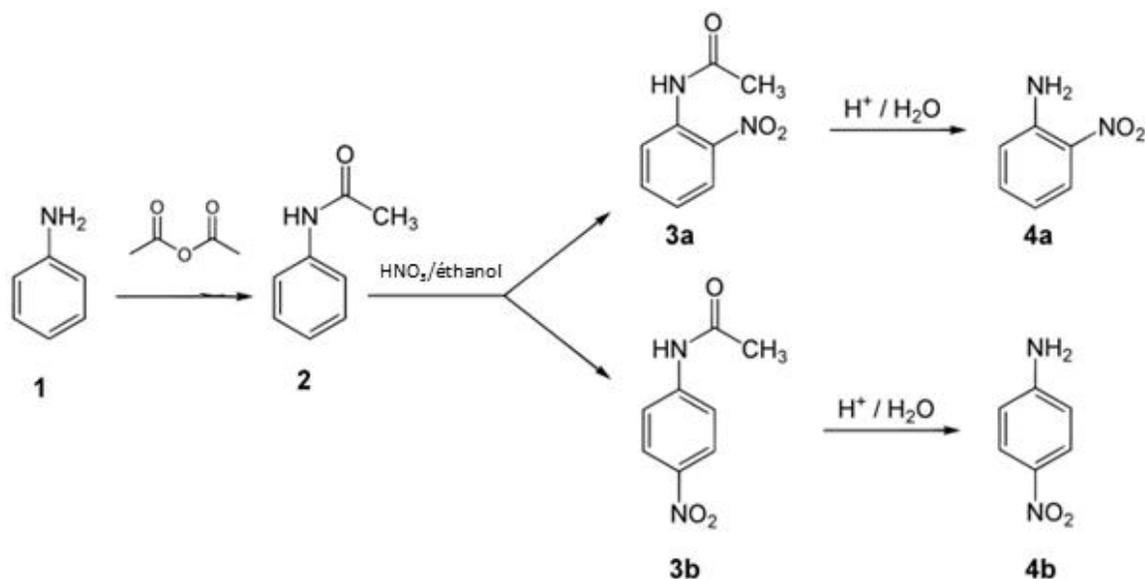


- Pour trouver le volume équivalent, on utilise la méthode des tangentes.
- A l'équivalence, la concentration molaire des ions sodium Na^+ est égale à celle des ions hydroxyde HO^- .
- Au-delà de 7,0 mL de soude ajoutée, il n'y a plus d'acide salicylique dans la solution.
- A 4,0 mL de soude ajoutée, la conductivité mesurée σ est égale à 4,0 $mS.m^{-1}$.

Exercice n°13

La 4-nitroaniline (4b) est utilisée comme précurseur de la p-phényldiamine qui est utilisée comme colorant. Les étapes d'une synthèse de la 4-nitroaniline (4b) à partir de l'aniline sont indiquées ci-dessous.

Après cette synthèse, la séparation doit être réalisée afin d'isoler la 2-nitroaniline (4a), qui est également formée en petite quantité au cours de cette synthèse.

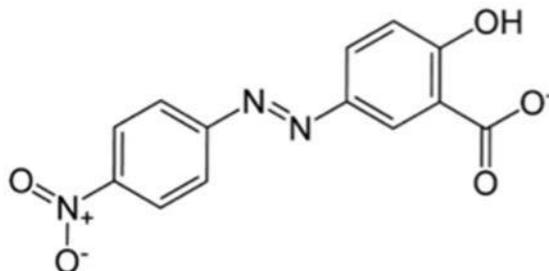


- La première étape permet de protéger la fonction amine.
- La première étape conduit à la formation d'un ester.
- La deuxième étape, mettant en œuvre l'acide nitrique (HNO_3), donne lieu à des réactions d'addition.
- La synthèse conduit à la formation de deux stéréoisomères.

Exercice n° 14

Le jaune d'alizarine est un indicateur coloré. La forme acide a une teinte jaune et la forme basique une teinte rouge.

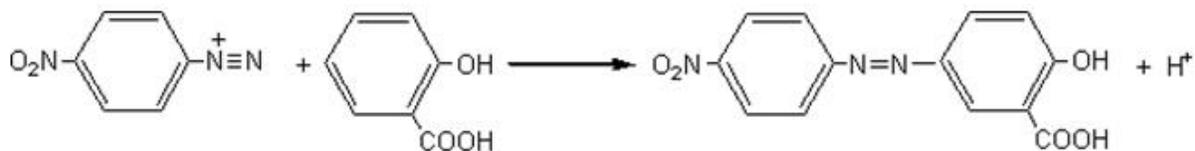
La formule topologique de la forme prépondérante à pH = 13 est représentée ci-dessous :



Donnée : $pK_a(\text{forme acide du jaune d'alizarine}/\text{forme basique}) = 11$.

- La molécule représentée ci-dessus correspond à la forme acide de l'indicateur coloré.
- La molécule de jaune d'alizarine possède six atomes de carbone asymétriques.
- A pH = 13, la concentration de la forme basique de l'indicateur coloré est 100 fois supérieure à celle de la forme acide.

La dernière étape de la synthèse du jaune d'alizarine est la réaction suivante :



- Il s'agit d'une réaction de substitution.

Exercice n°15

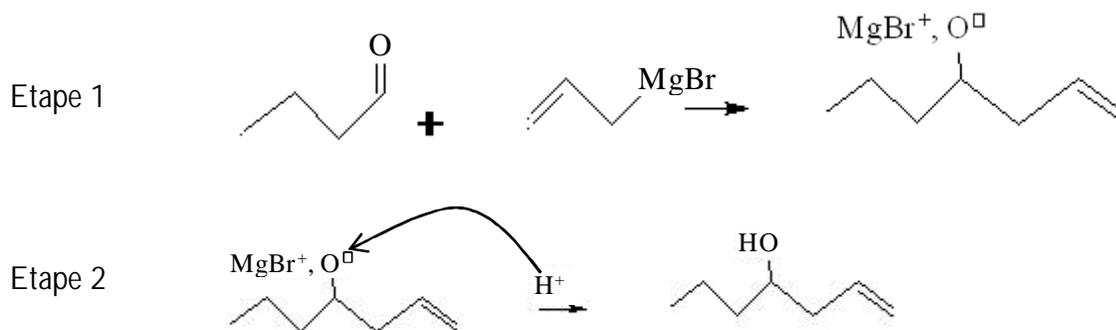
François Auguste Victor Grignard (6 mai 1871 à Cherbourg, France – 13 décembre 1935 à Lyon, France), un chimiste français, a reçu le prix Nobel de chimie en 1912 pour ces travaux sur les organomagnésiens.



Un organomagnésien, également appelé réactif de Grignard, se note R-MgBr.

Le groupement -R sera ici le groupe vinylic «  ».

Un organomagnésien réagit avec un composé, contenant un groupe carbonyle, en deux étapes notées étape 1 et étape 2.



Donnée : valeur de l'électronégativité de quelques éléments chimiques.

H 2,2							He
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,2	Ar

- La première étape est une réaction d'addition.
- Une flèche courbe correspond au déplacement d'un doublet d'électrons.
- L'atome de carbone du groupe carbonyle porte une charge partielle $-\delta$.
- Le sens de la flèche courbe, dans l'étape 2, est correct.

Exercice n°16

Pour étudier la sélectivité d'un catalyseur, on s'intéresse aux deux réactions suivantes :

- Le passage de vapeurs d'éthanol (C_2H_5OH) sur du cuivre ($Cu(s)$) chauffé à $280^\circ C$, sous une pression de 1 bar, conduit à la formation d'éthanal (CH_3CHO) et de dihydrogène (H_2).
- Le passage de vapeurs d'éthanol (C_2H_5OH) sur de l'alumine ($Al_2O_3(s)$) chauffée à $400^\circ C$, sous une pression de 1 bar, conduit à la formation d'éthylène (C_2H_4) et d'eau (H_2O).

Donnée : température d'ébullition de l'éthanol sous 1 bar : $\theta_{eb} = 78^\circ C$.

- Dans les deux réactions, il s'agit de catalyse homogène.
- Les deux catalyseurs sont sélectifs.
- L'éthanal est un aldéhyde.
- La déshydrogénation de 0,92g d'éthanol en présence de cuivre conduit à la formation de 20 mmol de gaz dihydrogène.

