

Avant-propos

Ce recueil d'annales des problèmes de Chimie posés de 2015 à 2017 pour les concours Centrale-Supélec, Mines Ponts, CCP et e3a s'adresse en premier lieu aux étudiants des classes préparatoires de la filière PC mais également à toutes les personnes passant des épreuves de chimie (CAPES, Agrégation, diplômes universitaires...).

Il contient en plus des solutions aux problèmes de chimie des extraits de copies d'étudiants, des commentaires portant sur des rappels méthodologiques, des erreurs fréquemment rencontrées ou des thématiques d'approfondissement quand cela nous paraissait pertinent. L'insertion de ces extraits de copies d'étudiants permet de se rendre compte des erreurs fréquemment commises, de la correction à y apporter et de prendre conscience du soin à apporter à la rédaction. Les commentaires quant à eux permettent de faire un point sur ses méthodes et ses connaissances et de les approfondir sur certains points anticipant des questions non posées.

Les épreuves des différents concours balaient l'ensemble du programme de chimie de la filière PC et comportent plusieurs parties indépendantes qui permettent en cours d'année une vérification progressive de ses connaissances en lien avec certains chapitres. Dans le but de se préparer efficacement aux concours, il est important de s'entraîner également à faire les épreuves des années précédentes dans les conditions du concours. En effet, cela permet de mieux appréhender la nature des questions posées et l'esprit du concours.

Nous pensons que cette présentation permettra une meilleure préparation aux concours et nous vous souhaitons tous nos vœux de réussite.

Bon courage.

Les auteurs

Le tableau ci-dessous indexe les parties, sous-parties, ou questions de chaque problème se référant à une partie du programme de PCSI/PC donnée. Lorsque vous avez terminé d'étudier en classe un chapitre, il vous est possible de trouver la colonne correspondante et d'aller chercher dans les problèmes les questions correspondantes. En chimie générale, ces questions peuvent généralement être résolues indépendamment du reste du problème. C'est plus délicat dans le cas de la chimie organique, pour laquelle il faut bien souvent avoir complètement bouclé le programme, et pour laquelle la résolution d'une question nécessite au moins de parcourir le début du problème. Cependant, le découpage peut demeurer utile lors de la période de révision.

Toutes les questions n'apparaissent pas dans le tableau. En effet, certaines questions sont trop imbriquées dans le problème et ne peuvent être traitées sans être imprégnées de l'énoncé global. D'autres questions sont parfois décorrélées d'une quelconque partie précise du programme.

Les questions ou parties annotées d'une étoile peuvent être considérées comme difficiles.

| | | PCSI | | | Thermodynamique | | Electrochimie | |
|------|----------|-----------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------|----------|-----------------------|-----------------|
| | | Evolution temporelle d'un système | Solides cristallins | Solutions aqueuses | Transformations physico-chimiques | Binaires | Thermodynamique redox | Cinétique redox |
| 2015 | CCP | A2 | A3 | A5 | A6 | A4 | | |
| | e3a | | A | C | | | B | D |
| | Mines | 12-17* | | 26-29 | | | 20-25 | |
| | Centrale | | I.B.2 | | | | II.A- II.B* | |
| 2016 | CCP | | Pb1 Part.IV | | | | Pb1 Part.II | |
| | e3a | | A13-14 | | A1-12 | C | | |
| | Mines | C | | | A-B, E* | | D | |
| | Centrale | I.A II.A | | | | | I.B I.C.1 | I.C.2 |
| 2017 | CCP | | Q5 | | Q7 | Q11 | Q6 Q15-20 | Q12- 14 |
| | e3a | E | | B-C | D | | | |
| | Mines | | 3-6 | | 11-15 | | 7-10 | 20- 24 |
| | Centrale | IV.D.5* | | I.A, I.C | I.C.2.f* | I.B | | |

| Chimie Quantique | | Chimie Organique | | | | | | | |
|------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|----------------|----------------|
| OM | Complexes | Protections Activations | Enolate | Organo- métal- liques | formation C=C double | Diels- Alder | Additions- Elimination | IR- RMN | poly- mères |
| B2.7- B2.9 | B2.10- B2.12 | | B1.15- B1.16 | | B2.5- B2.6 | | B1.4-B1.5 | B1.9- B1.11 | |
| | | G4 | F8 | E-F | | | G3 | F6 | |
| | 52 | 33 | 47-48* | 35-37 | | 57-59 | 44 | 46 | |
| | II.C- III.C | IV.A.2 | IV.B.1 | III.B- IV.A.1 | IV.A.6 | | IV.B.2* | IV.A.5 | |
| Pb1 Part.I | | Q36.37 | | | | | Q51 | Q33 | |
| B E21 | D | E9 E17 | E8 E13-15 | | E19-20 | E4-7 E16 | E23 | E11 | |
| | 53-55 | 62 | 43-50* 56-58 | 51 | 59 | 37-41 | | 42 | |
| | | II.B.4 | | II.B.1.b | | II.B.6 | | | |
| 22-23 48-49 | 45-47 Q50 | Q34 Q42 | | Q26-30 Q40 | | | Q36-38 Q43*-44 | Q31 | Q41 |
| G6 | F6-7 | G12 | F8-9, G3 | F1-5, G12 | | | G2, G4-5 | F3 | |
| 28 | | 40-42 | 29-32 47 | 44-46 | | | | 26 42-43 | |
| | II | | | | | IVB3* | IV.C | IV.B.5 | III |

2015

e3a

Enoncé



020

CONCOURS ARTS ET MÉTIERS ParisTech - ESTP - POLYTECH**Épreuve de Chimie PC**

Durée 3 h

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, d'une part il le signale au chef de salle, d'autre part il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'usage de calculatrices est autorisé.

AVERTISSEMENT

Remarques préliminaires importantes : il est rappelé aux candidat(e)s que

- les explications qualitatives des phénomènes interviennent dans la notation au même titre que les calculs ;
- les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés ;
- les composés intervenant dans la synthèse organique sont nommés par un chiffre écrit entre crochets et en caractères gras : [**1**], par exemple. Pour alléger l'écriture, les candidat(e)s peuvent ne faire figurer, lors de la description d'un mécanisme, que la partie « utile » qui intervient dans la réaction considérée ;
- les données numériques ainsi que les informations relatives aux spectres IR et aux spectres R.M.N. sont répertoriées en fin d'épreuve ;
- **le document-réponse (recto-verso) devra être complété puis remis avec la copie.**

Il est interdit aux candidats de signer leur composition ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer sa provenance.

Tournez la page S.V.P.



Le zinc est un métal de couleur bleu-gris très utilisé dans l'industrie. Une grande moitié de la production mondiale est utilisée pour protéger l'acier de la corrosion. Il entre aussi dans la constitution de générateurs électrochimiques ou d'alliages (par exemple le laiton).

PREMIERE PARTIE L'OXYDE DE ZINC ZnO

Parmi les différents composés du zinc utilisés dans l'industrie, on peut trouver l'oxyde de zinc ZnO. Sous forme d'une poudre blanche, il est largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux (utilisé comme pigment appelé « blanc de zinc »), dans les piles « boutons », dans les crèmes solaires comme filtre UV ...

PARTIE A : ETUDE DU CRISTAL ZnO

ZnO est un cristal ionique qui peut exister selon la pression, sous trois structures cristallines différentes : l'hexagonale Würtzite stable à pression atmosphérique, la cubique Blende existant à des pressions élevées et la cubique Rocksalt existant à des pressions très élevées.

On s'intéresse par la suite à la structure Rocksalt :

- les ions oxyde O^{2-} occupent les sommets du cube et le centre de chaque face ;
- les ions zinc (II) Zn^{2+} occupent tous les sites octaédriques du cube.

A1. En utilisant les figures dessinées sur le document-réponse A, compléter la maille élémentaire de ZnO (vue en perspective et vue d'une face, en faisant apparaître sur cette dernière les éventuels contacts entre ions).

A2. Déterminer le nombre d'ions Zn^{2+} et O^{2-} contenus dans une maille élémentaire.

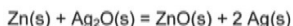
A3. A l'aide des rayons ioniques, déterminer le paramètre de maille a.

A4. Déterminer la masse volumique de l'édifice en $g \cdot cm^{-3}$.

PARTIE B : DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES A L'AIDE D'UNE PILE

On souhaite déterminer expérimentalement les valeurs des grandeurs énergétiques relatives à la réaction de fonctionnement d'une pile bouton « oxyde d'argent - oxyde de zinc ».

L'équation chimique de la réaction de fonctionnement de cette pile est :

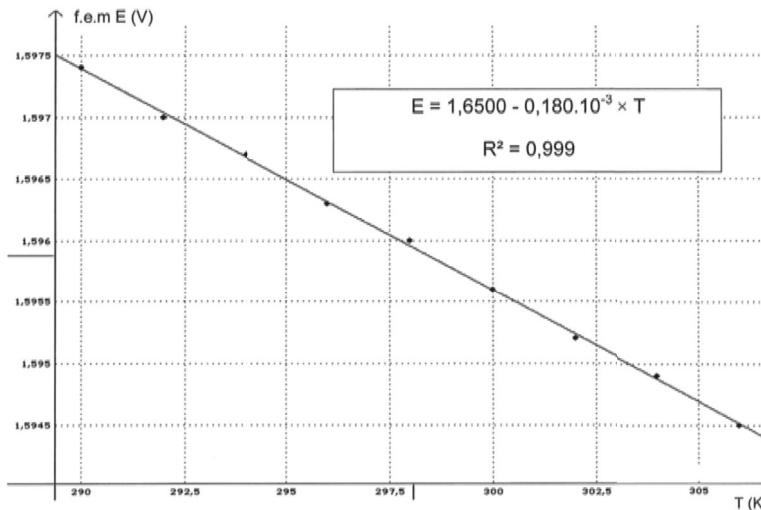


Toutes les espèces chimiques intervenant dans l'équation chimique sont dans leur état standard.

Pour étudier la variation de la f.e.m E aux bornes de la pile en fonction de la température, on place la pile bouton, reliée à un voltmètre, dans un bécher rempli de paraffine dans laquelle est placé un thermomètre. La paraffine est chauffée jusqu'à 40°C, puis on laisse refroidir lentement le système. A partir de 33°C (306 K) on mesure la f.e.m E de la pile à différentes températures jusqu'à une température de 17°C (290 K).

Les valeurs mesurées sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et illustrées par le graphique ci-après :

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T (K) | 306 | 304 | 302 | 300 | 298 | 296 | 294 | 292 | 290 |
| E (V) | 1,5945 | 1,5949 | 1,5952 | 1,5956 | 1,5960 | 1,5963 | 1,5967 | 1,5970 | 1,5974 |



- B1.** Ecrire les demi-équations électroniques en milieu basique relatives à chaque couple d'oxydo-réduction, permettant de retrouver l'équation chimique de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.
- B2.** Rappeler la relation entre la f.e.m. E et l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.
- B3.** En supposant les conditions d'Ellingham vérifiées, déterminer les valeurs expérimentales de l'enthalpie standard et de l'entropie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$.
- B4.** Calculer les valeurs théoriques des grandeurs standard $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ à l'aide des données fournies. Comparer aux valeurs expérimentales déterminées ci-avant, à l'aide d'un calcul d'écart relatif.

DEUXIEME PARTIE LE ZINC EN SOLUTION AQUEUSE

Le zinc métallique, utilisé pour protéger de la corrosion le fer contenu dans l'acier, peut être déposé en une couche protectrice par électrolyse (électrozingage) ou utilisé comme anode sacrificielle.

PARTIE C : DETERMINATION DE L'ÉPAISSEUR DE ZINC DÉPOSÉ SUR UNE RONDELLE

On souhaite évaluer expérimentalement l'épaisseur d'une couche de zinc déposé sur une rondelle en acier.

La surface métallique $S = 9,6 \pm 0,4 \text{ cm}^2$ de la rondelle en acier zingué est dans un premier temps oxydée par l'acide nitrique ($\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$) concentré pour dissoudre tout le zinc et une partie du fer en ions solubles Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Le titrage pH-métrique simultané des ions Zn^{2+} et Fe^{2+} , suivi du titrage redox des ions Fe^{2+} permet d'accéder à la quantité totale de zinc, puis à l'épaisseur « e » de zinc déposé sur la surface de la rondelle.