

Épreuve 1

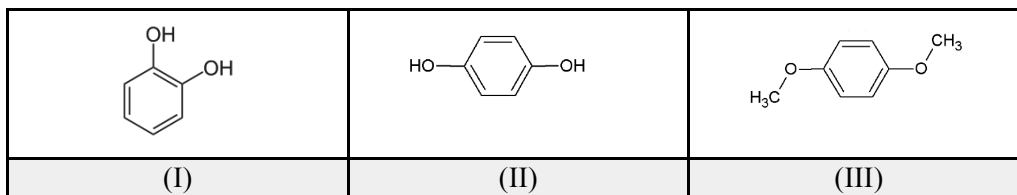
Concours 2014-2015 ; Pitié-Salpêtrière

(Extrait de l'épreuve UE1 – Décembre 2014)

Question 1 (☉☉) – Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- La configuration électronique du Manganèse $_{25}\text{Mn}$ à l'état fondamental s'écrit : $[\text{Ar}] 3d^7$.
- B- Le nombre d'électrons de valence de l'ion $_{25}\text{Mn}^{4+}$ est égal à 3.
- C- Les éléments $_{6}\text{C}$ et $_{14}\text{Si}$ appartiennent à la même période.
- D- Le rayon ionique de l'ion $_{15}\text{P}^{3-}$ est supérieur à celui de l'ion $_{17}\text{Cl}^-$.
- E- Le rayon ionique de l'ion $_{15}\text{P}^{3-}$ est inférieur à celui de l'ion $_{17}\text{Cl}^-$.

Question 2 (☉☉) – On considère les trois molécules suivantes :



Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- Parmi les trois molécules (I), (II) et (III), la molécule (I) est la seule à pouvoir établir une liaison H intramoléculaire.
- B- Les molécules (I), (II) et (III) peuvent toutes les trois effectuer des liaisons H intermoléculaires.
- C- (II) et (III) ont un moment dipolaire nul.
- D- La température d'ébullition de (III) est supérieure à celle de (II).
- E- La température d'ébullition de (I) est supérieure à celle de (II).

Question 3 (☉☉) – On dispose de quatre solutions aqueuses (I), (II), (III) et (IV). Le tableau ci-dessous indique la composition de chaque solution ainsi que la

concentration des solutions (I), (II) et (III) et le pH des solutions (I) et (II).

<i>Solution</i>	<i>Composition</i>	<i>Concentration</i>	<i>pH</i>
(I)	Solution de sulfure de sodium Na₂S	0,1 mol.L ⁻¹	12,75
(II)	Solution d'hydrogénosulfure de sodium NaHS	0,1 mol.L ⁻¹	10,00
(III)	Solution de sulfure d'hydrogène H₂S	0,1 mol.L ⁻¹	
(IV)	Mélange de 1 L de solution (I) et 3 L de solution (III)		

Les couples acido-basiques impliqués sont :

Couple 1 : H₂S/HS⁻ de pK_{a1} ; Couple 2 : HS⁻/S²⁻ de pK_{a2}

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

A- La concentration des ions Na⁺ dans la solution (I) est égale à 0,05 mol.L⁻¹.

B- Le pK_{a2} du couple HS⁻/S²⁻ est égal à 12,5.

C- Le pK_{a1} du couple H₂S/HS⁻ est égal à 2,5.

D- La concentration de l'ion HS⁻ dans la solution (IV) est égale à 0,05 mol.L⁻¹

E- Le pH de la solution (IV) est égal à 7,5.

Données : pK_e = 14

Question 4 (☺☺) – Un piston confine 0,1 mol d'argon Ar(g) dans un volume de 1 L à 27°C. Ar est supposé un gaz parfait. Deux expériences sont réalisées :

- Expérience 1 : On laisse le système se dilater de 1 L contre une pression constante de 1 bar.
- Expérience 2 : On laisse le système se dilater de façon isotherme en réduisant graduellement la pression extérieure avec le volume jusqu'au même volume final obtenu lors de la première expérience. A chaque instant la pression extérieure est donc supposée identique à celle du gaz.

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

A- Le travail *W* effectué lors de l'expansion d'un gaz est toujours négatif.

B- Dans l'expérience 1, la dilatation de l'argon n'est pas un processus réversible.

C- La valeur absolue du travail effectué par l'argon durant l'expérience 1 est égale à 1 J.

- D- La valeur absolue du travail effectué par l'argon durant l'expérience 2 est égale à 168 J.
- E- Le travail effectué par un système gazeux lors d'une transformation est égal à l'aire sous la courbe du graphe du volume en fonction de la pression $V=f(P)$.

N.B. : Dans cet exercice, le cas de l'expansion d'un gaz dans le vide (expansion libre) n'est pas envisagé.

Données : 1 bar = 10^5 Pa ; T = 27°C ; R = 8 J.K⁻¹.mol⁻¹ ; ln2=0,7

Question 5 (☉☉☉) – Les alcootests sont des appareils permettant d'évaluer l'alcoolémie par mesure du taux d'alcool dans l'air expiré. Les alcootests chimiques sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux orange de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool tel que l'éthanol C_2H_5OH . La personne souffle dans le ballon et fait passer l'air à travers le tube. Si la coloration verte dépasse le trait témoin sur le tube, le seuil toléré des $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ est dépassé.

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- En considérant que les concentrations de l'oxydant et du réducteur du couple (1)

$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ sont égales, le potentiel d'oxydo-réduction de ce couple s'écrit :

$$E = E_1^0 + 0,14\text{pH}$$

- B- En considérant que les concentrations de l'oxydant et du réducteur du couple (2)

CH_3COOH/C_2H_5OH sont égales, le potentiel d'oxydo-réduction de ce couple s'écrit : $E = E_2^0 - 0,06\text{pH}$

- C- Dans la réaction responsable du changement de couleur, l'espèce oxydée est l'ion dichromate.

- D- Le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang est égal à 5.10^{-3} environ. (*On rappelle que l'air alvéolaire est 2000 fois moins concentré en alcool que le sang*).

- E- Le nombre de moles d'alcool expiré par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de $0,5 \text{ g}$ d'alcool par litre de sang est égal à 5.10^{-6} environ. (*On rappelle que l'air alvéolaire est 2000 fois moins concentré en alcool que le sang*).

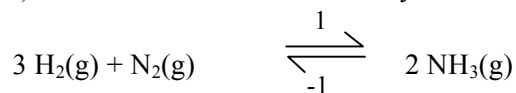
Données :

Couple 1 : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ($E_1^0 = 1,33 \text{ V}$)

Couple 2 : CH_3COOH/CH_3CH_2OH ($E_2^0 = 0,19 \text{ V}$)

Masse molaire C_2H_5OH : $M = 46 \text{ g.mol}^{-1}$

Question 6 (☺☺) – On considère la réaction de synthèse de l'ammoniac à 300 K.



On réalise une expérience à 300 K dans les conditions suivantes :

$$P(\text{NH}_3) = 1 \text{ bar} ; P(\text{H}_2) = 0,5 \text{ bar} ; P(\text{N}_2) = 3 \text{ bar}$$

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction de synthèse de l'ammoniac est égale à $-16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B- L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de la réaction de synthèse de l'ammoniac est égale à $+16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- C- La constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 300 K est égale à $6,15 \times 10^5$
- D- La constante d'équilibre de la réaction de synthèse de l'ammoniac à 300 K est égale à 1,02
- E- A $T = 300 \text{ K}$ et dans les conditions de l'expérience réalisée, la réaction de synthèse de l'ammoniac est spontanée dans le sens 1.

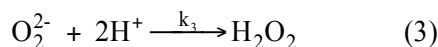
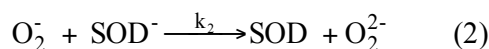
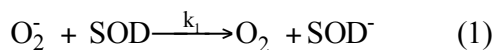
Données :

$$R = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Enthalpie libre standard de formation de NH_3 à 300 K: $\Delta_f G^0(\text{NH}_3) = -16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

X	13,30	13,31	13,32	13,33	13,34	13,35	13,36	13,37	13,38	13,39
e ^x	$5,97 \cdot 10^5$	$6,03 \cdot 10^5$	$6,09 \cdot 10^5$	$6,15 \cdot 10^5$	$6,22 \cdot 10^5$	$6,28 \cdot 10^5$	$6,34 \cdot 10^5$	$6,40 \cdot 10^5$	$6,47 \cdot 10^5$	$6,53 \cdot 10^5$

Question 7 (☺☺☺) – La dismutation des radicaux superoxydes (O_2^-) selon les réactions élémentaires successives ci-dessous est catalysée par une enzyme, la superoxyde dismutase, symbolisée par SOD:



On admet par ailleurs le fait qu'au cours des réactions (1) et (2), la quantité totale d'enzyme se conserve. On fixe alors $[\text{SOD}]_{\text{tot}} = [\text{SOD}] + [\text{SOD}^-]$

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- L'équation de la vitesse de disparition des radicaux O_2^- est :

$$-\frac{d[\text{O}_2^-]}{dt} = k_1[\text{SOD}][\text{O}_2^-] + k_2[\text{O}_2^-][\text{SOD}^-]$$

B- En supposant que, l'intermédiaire SOD^- est à l'état quasi-stationnaire, on a :

$$k_1 [\text{O}_2^-] [\text{SOD}^-] = k_2 [\text{O}_2^-] [\text{SOD}]$$

C- En tenant compte du fait que la quantité totale d'enzyme se conserve,

$$[\text{SOD}^-] = \frac{k_1 [\text{O}_2^-] [\text{SOD}]_{\text{tot}}}{k_1 + k_2}$$

D- En tenant compte du fait que la quantité totale d'enzyme se conserve,

$$[\text{SOD}^-] = \frac{[\text{SOD}]_{\text{tot}}}{1 + \frac{k_2}{k_1}}$$

E- L'équation de la vitesse de disparition des radicaux O_2^- en fonction de $[\text{SOD}]_{\text{tot}}$ et de O_2^- est,

$$-\frac{d[\text{O}_2^-]}{dt} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_2^-] [\text{SOD}]_{\text{tot}}}{k_1 + k_2}$$

Épreuve 2

Concours 2013-2014 ; UPMC - Nouméa

(Extrait de l'épreuve UE1 – Septembre 2014)

Question 1 (☺☺) – Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- Chaque niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène, exprimé en électron volt (eV), est donné par la relation : $E_n = -13,6/n$. (n étant le nombre quantique principal).
- B- Chaque niveau d'énergie de l'atome d'hydrogène, exprimé en électron volt (eV), est donné par la relation (eV) : $E_n = -13,6/n^2$. (n étant le nombre quantique principal).
- C- Pour l'atome d'hydrogène l'énergie de la sous-couche 2s est inférieure à celle de la sous-couche 2p.
- D- Pour l'atome d'hydrogène, lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie à un autre niveau de plus basse énergie, il y a émission de rayonnement électromagnétique.
- E- Lors d'une transition électronique, la longueur d'onde du rayonnement émis est proportionnelle à la différence d'énergie entre les niveaux mis en jeu.

Données : H (Z=1)

Question 2 (☺☺) – Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- La configuration électronique du Fluor ${}_9\text{F}$ à l'état fondamental s'écrit :
 $[\text{He}] 3s^2, 3p^5$.
- B- Selon la théorie VSEPR, la molécule FNO a une géométrie de type AX₂
- C- Selon la théorie VSEPR, la forme géométrique de la molécule FNO est coudée.
- D- L'angle de liaison FNO est inférieur à 120°
- E- Pour les composés FNO, ClNO et BrNO, l'angle de liaison XNO (avec X=F, Cl, Br), évolue de la façon suivante : FNO < ClNO < BrNO

Données : ${}_7\text{N}$; ${}_8\text{O}$; ${}_9\text{F}$; ${}_{17}\text{Cl}$; ${}_{35}\text{Br}$

Question 3 (☉☉) – Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

- A- Le nombre d'oxydation de Br dans le dibrome $\text{Br}_{2(\text{aq})}$ est (0)
- B- Le nombre d'oxydation de Br dans l'ion bromate BrO_3^- est (+VI)
- C- Les enthalpies libres standards associées aux couples (1), (2) et (3) sont reliées par la relation : $\Delta_r G^0(3) = \Delta_r G^0(1) + \frac{1}{2} \Delta_r G^0(2)$
- D- Le potentiel standard redox du couple $(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ $E^0_{(3)} = 1,42 \text{ V}$
- E- Le potentiel standard redox du couple $(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ $E^0_{(3)} = 1,285 \text{ V}$.

Données:

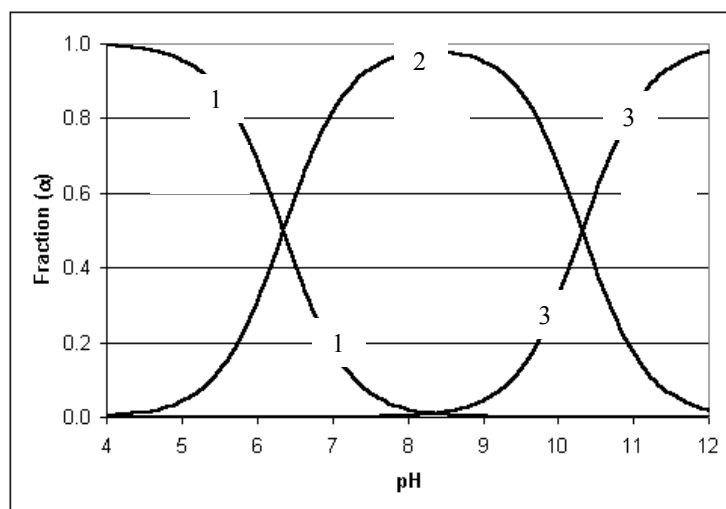
Couple 1: $\text{Br}_{2(\text{aq})} / \text{Br}^-$ $E^0_{(1)} = 1,09 \text{ V}$;

Couple 2: $\text{BrO}_3^- / \text{Br}_{2(\text{aq})}$ $E^0_{(2)} = 1,48 \text{ V}$;

Couple 3: $\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-$ $E^0_{(3)} = ?$

Question 4 (☉☉) – L'acide carbonique de formule brute H_2CO_3 , présente en solution aqueuse, deux acidités caractérisées par les couples suivants : $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ (pK_{a1}) et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ (pK_{a2}).

La composition en fractions molaires (α) des espèces de l'acide carbonique H_2CO_3 en fonction du pH est donnée dans la figure ci-dessous.



Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s) ₃

- A- Les tracés 1, 2 et 3 correspondent respectivement à CO_3^{2-} , H_2CO_3 et HCO_3^-
- B- Le pK_a du couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ est supérieur à celui de $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
- C- La somme des deux pK_a de l'acide carbonique est égale environ à 16.
- D- Le pH d'une solution de NaHCO_3 de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ est égal à 6 environ.

E- A pH=5, l'expression du pH d'une solution d'acide carbonique est donnée par

$$\frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log[H_2CO_3]$$

Question 5 (⊕⊕) – On considère une solution aqueuse de NaCN de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On suppose que les approximations usuelles sont justifiées.

Parmi les affirmations suivantes, indiquez celle(s) qui est (sont) exacte(s):

A- Le pH de la solution est donné par $\frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\log C_0$

B- Le pH de la solution est donné par $14 + \log[OH^-]$

C- Le pH de la solution de NaCN $0,1 \text{ mol.L}^{-1} = 11,1$

D- A l'équilibre, $[HCN]_{\text{éq}} \gg [CN^-]_{\text{éq}}$

E- La concentration en H_3O^+ dans la solution de HCN est égale à $\sqrt{\frac{K_a K_e}{C_0}}$

Données : $pK_a (HCN/CN^-) = 9,2$; $pK_e = 14$ à $25^\circ C$.

Question 6 (⊕⊕) – On étudie la dissolution du sulfate de calcium $CaSO_4$ qui est une réaction exothermique.

A- La solubilité massique s_M de $CaSO_4$ en solution saturée dans l'eau est égale à $10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$

B- La solubilité massique s_M de $CaSO_4$ en solution saturée dans l'eau est égale à 136 mg.L^{-1}

C- Une augmentation de la température entrainera une augmentation de la solubilité de $CaSO_4$ dans l'eau

D- La solubilité s de $CaSO_4$ dans une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $CaCl_2$ est égale à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

E- La solubilité s de $CaSO_4$ dans une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $CaCl_2$ est égale à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ environ

Données : $K_s(CaSO_4) = 10^{-6}$;

$M_{(Ca)} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{(S)} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{(O)} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Question 7 (⊕⊕⊕) – On se propose d'étudier la réaction de combustion de la valine solide à $25^\circ C$ sous $P = 1 \text{ bar}$. On suppose que la combustion d'un produit contenant de l'azote donne du N_2 .

