UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE

CONCOURS D'ENTREE EN 1ère ANNEE
CYCLE D'INGENIEUR

Année Universitaire 2012-2013
Session du 30-31 JANVIER 2013
Options : **TOUTES**
Matière : **CHIMIE**

Les quatre exercices sont obligatoires **DUREE : 2 HEURES**

Exercice 1 :

1) Déterminer la formule brute puis donner les formules semi-développées possibles d'un alcool de densité de vapeur par rapport à l'air d=2,55.
2) Les alcools isomères trouvés dans la question précédente sont soumis à l'oxydation à chaud dans un excès de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide sulfurique. Donner les formules semi-développées ainsi que les noms des produits formés.
3) En milieu acide fort, certains produits formés lors de question N°2 peuvent réagir avec un alcool. Comment appelle-t-on cette réaction ?
4) On fait passer les alcools de différentes structures de la question N°1 sur des granulés d'oxyde d'alumine Al_2O_3 portés à 350°C.
   De quel type de réaction s'agit-il ? Donner les formules semi-développées et noms des composés obtenus.

Exercice 2 :

L'isotope de carbone $^{14}_{6}C$ se forme dans l'atmosphère par choc du neutron libéré par les rayons cosmiques avec l'atome d'azote atmosphérique $^{14}_{7}N$ et en libérant une nouvelle particule.

1) Donner la composition du noyau de l'isotope de carbone $^{14}_{6}C$ et en déduire son énergie de liaison par nucléon en MeV.
2) Ecrire la réaction de formation atmosphérique du carbone 14 et indiquer le nom de la particule ainsi libérée.
3) L'atome de carbone 14 se forme dans une plante vivante par équilibre avec l'atmosphère. Dès la mort de la plante, l'atome de carbone 14 manifeste une désintégration radioactive en libérant l'azote 14. Ce fait permet son utilisation à la datation des meubles antiques en bois. Sa période radioactive est de 5590 années.
   a) Ecrire cette réaction de désintégration radioactive.
   b) Si l'activité d'un bois mort de 500 années est de 1409 désintégrations par minute, déterminer l'activité d'un bois fraîchement coupé.
4) Une cuillère en bois de cèdre trouvée dans le tombeau d'un pharaon d'Egypte montre une activité de 856 désintégrations par minute, déterminer en quelle année ce bois avait-il été coupé ?

On donne : masse du nucléide $^{14}_{6}C$ = 14,0032 u
masse du neutron = 1,0087 u ; masse du proton = 1,0073 u
célérité de la lumière dans le vide c = 3.10^8 m.s^{-1}

Exercice 3 :

1) Une quantité définie d'acide benzoïque est mise à dissoudre dans l'eau pure. Le pH de la solution ainsi obtenue est 2,9. Sachant que la constante d'acidité de l'acide benzoïque C_6H_5COOH est pk_A=4,18 :
   a) Quelles sont les différentes espèces chimiques présentes dans cette solution ?
   b) Déterminer la concentration initiale de l'acide.
2) On prélève 200mL de cette solution puis on y ajoute 150mL de solution 0,4M de soude caustique. Donner la nature de la solution ainsi obtenue et en déduire son pH.
3) On donne les constantes d'acidité à 25°C des quatre acides suivants :
   - Acide méthanoïque HCO_2H, $k_A = 2,1.10^{-4}$
   - Acide éthanoïque : CH_3COOH, $k_A = 1,8.10^{-5}$
   - Acide monochloréthanoïque : $ClCH_2COOH$, $k_A = 1,4.10^{-3}$
   - Acide dichloroéthanoïque : $Cl_2CHCOOH$, $k_A = 5,5.10^{-2}$

   A un volume de 200mL d'une solution 0,2M contenant l'un de ces quatre acides, on ajoute progressivement une solution 0,4M de soude caustique NaOH. Lorsque 50mL de cette solution basique sont versés, le pH mesuré de la solution vaut 2,85. Identifier à partir de cette expérience le nom de l'acide en solution ?

Exercice 4 :

Une solution contient un mélange de deux acides : l'acide nitreux HNO_2 et l'acide nitrique HNO_3 aux concentrations inconnues respectives C_1 et C_2.

Dans une première expérience, on titre 100mL de ce mélange avec une solution 0,1N de permanganate de potassium $KMnO_4$ en milieu acide sulfurique, il en faut verser 54 mL pour observer le virage de la coloration de la solution. Dans ces conditions, seul l'ion nitrite NO_2^- réagit avec l'ion permanganate en donnant l'ion nitrate NO_3^-.

D'autre part, on réalise un titrage acido-basique du mélange initial. Pour cela, on titre 50mL de ce mélange par une solution 0,2M de soude caustique $NaOH$ en présence de phénolphtaléine. Il faut alors verser 48mL de solution basique pour observer le virage.

1) Ecrire les équations de la réaction d'hydrolyse des deux acides.
2) Donner l'équation de réaction de l'ion nitrite NO_2^- avec l'ion permanganate en milieu acide puis l'équation globale de la réaction de titrage de l'acide nitreux HNO_2.
3) A partir de ces données expérimentales, déterminer la concentration C_1 d'acide nitreux puis en déduire la concentration C_2 d'acide nitrique de cette solution.