



Concours d'entrée (2018 – 2019)

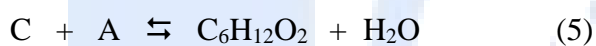
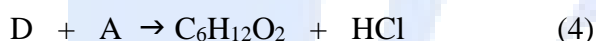
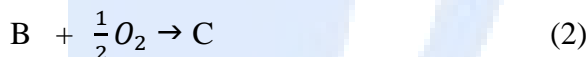
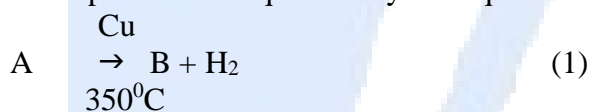
Examen de chimie
(Bac. Libanais)

Durée : 1 h
8 Juillet 2018

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points)
Identification des composés organiques

Soit la succession des réactions des composés organiques (A), (B), (C) et (D) auxquelles correspondent les équations symboliques suivantes :



- 1- Déterminer le nombre d'atomes de carbone dans les molécules de (A), (C) et (D).
- 2- Un échantillon de B donne un test positif avec la liqueur de Fehling. Préciser les groupes fonctionnels de (A), (B) et (C).
- 3- Écrire les formules semi-développées et donner les noms de (A), (B) et (C).
- 4- Écrire, en utilisant les formules semi-développées les équations des réactions (4) et (5).
- 5- On réalise deux expériences en mélangeant dans une première expérience (I) 1 mol de (A) avec 1 mol de (D) et dans une deuxième expérience (II) 1 mol de (A) avec 1 mol de (C).

Le bilan des deux expériences (I) et (II) est donné dans le tableau suivant :

Expérience	n_{A} initial	n_{C} initial	n_{D} initial	$n \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ formé
I	1mol	-	1mol	Autour 1 mol
II	1mol	1mol	-	Autour 0,66 mol

Interpréter.



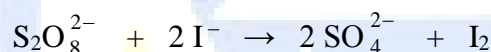
Exercice II (7 points)
Solutions acidobasiques

On dispose, à 25 °C, de deux solutions, une solution (A) d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution (B) d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- Déterminer le pH de (A) et le pH de (B).
- 2- À partir d'un mélange d'un volume V_A de la solution (A) et d'un volume V_B de la solution (B) on veut préparer une solution (C) dont le pH est à 2,7
 - 2.1- Ecrire l'équation de la réaction dans le mélange.
 - 2.2- Que doit être le réactif en excès ? Justifier.
 - 2.3- Dans quelle proportion faut-il mélanger V_A et V_B ?

Exercice III (6 points)
Effet de la concentration d'un réactif sur la vitesse de la réaction

Pour étudier l'effet de la concentration initiale d'un réactif sur la vitesse d'une réaction chimique, on mélange, dans un bécher au fond duquel on a dessiné un motif (**lettre**), une solution de peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et une solution d'iodure de potassium (KI). Une coloration brune, due à la formation de diiode, apparaît lentement selon l'équation suivante :



Le diiode peut être mis en évidence par la coloration bleue qu'il donne à l'empois d'amidon. On mesure la durée Δt de la réaction par le temps au bout duquel la coloration bleue masque le motif (la coloration bleue qui masque le motif correspond à des concentrations identiques pour tous les milieux réactionnels).

Les données expérimentales :

N° de l'expérience	1	2	3	4	5
V_1 = volume (mL) de la solution de $K_2S_2O_8$ de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	40	32	24	16	8
V_2 = volume (mL) d'eau distillée	0	8	16	24	32
V_3 = volume (mL) d'empois d'amidon	1	1	1	1	1
V_4 = volume (mL) de la solution de KI de concentration $C_2 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$	4	4	4	4	4
Durée Δt (seconde)	99	119	160	240	526
Concentration $[S_2O_8^{2-}]_0$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)	8,88	7,11		3,55	1,77
$\frac{1}{\Delta t}$ (10^{-3} s^{-1})	10	8,4		4,16	1,9



- 1- Etablir la relation qui donne la valeur de la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- 2- Calculer les deux valeurs qui manquent dans le tableau ci-dessus.
- 3- Tracer la représentation graphique de la fonction : $\frac{1}{\Delta t} = f[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$. Prendre les échelles suivantes :
abscisses 1 carreau = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; ordonnées 1 carreau = $1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- 4- En déduire que la vitesse moyenne de formation de diode est proportionnel à la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.



Concours d'entrée (2018 – 2019)

Corrigé de chimie
(Bac. Libanais)

8 Juillet 2018

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points)

Identification des composés organiques

- 1- La succession des équations des réactions montre que A, B, C et D possèdent le même nombre d'atomes de carbone dans leurs formules.
L'équation de la réaction (4) (ou celle de l'équation (5)) montre que le nombre total d'atomes de carbone dans les molécules A et D est 6, ainsi on tire que le nombre d'atomes de carbone dans les molécules A,B,C et D est trois atomes de carbone. A
- 2- (B) est un aldéhyde car il donne un test positif avec la liqueur de Fehling ; il provient de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire qui est (A) (groupe hydroxyle – OH) et donne par oxydation un acide carboxylique qui est (C) (groupe carboxyle – COOH).
- 3- A: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: propan-1-ol ;
B: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$: propanal
C: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$: acide propanoïque.
- 4- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HCl}$.
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
- 5- Le mélange I donne lieu à une réaction totale entre le chlorure d'acyle et le propan-1-ol qui conduit à la formation de 1 mol d'ester à partir de 1 mol de chlorure d'acyle et 1 mol d'alcool. Tandis que la réaction entre 1 mol d'acide propanoïque et 1 mol de propan-1-ol conduit à la formation de 0,66 mol d'ester car cette réaction est limitée.

Exercice 2 (7 points)

Solutions acidobasiques

- 1- A 25 °C on a : pour un monoacide fort $\text{pH} = -\log C_a$ et pour une monobase forte $\text{pH} = 14 + \log C_b$. D'où : $\text{pH}(A) = -\log 2 \times 10^{-2} = 1,7$ et $\text{pH}(B) = 14 + \log 1,0 \times 10^{-2} = 12$.
- 2-
 - 2.1- L'équation de la réaction dans le mélange est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$.
 - 2.2- Le pH de (C) est nettement acide, l'acide (A) est donc le réactif en excès.



2.3- À partir de $\text{pH} = 2,7$ on tire $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ en excès} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}} - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagissant}} = C_A V_A - C_B V_B$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_A V_A - C_B V_B}{V_A + V_B}$$

$$2 \cdot 10^{-3} = \frac{0,02 V_A - 0,01 V_B}{V_A + V_B}. \text{ Posons } \frac{V_A}{V_B} = x.$$

$$0,002 = \frac{0,02x - 0,01}{x + 1}. \text{ On tire } x = \frac{2}{3}$$

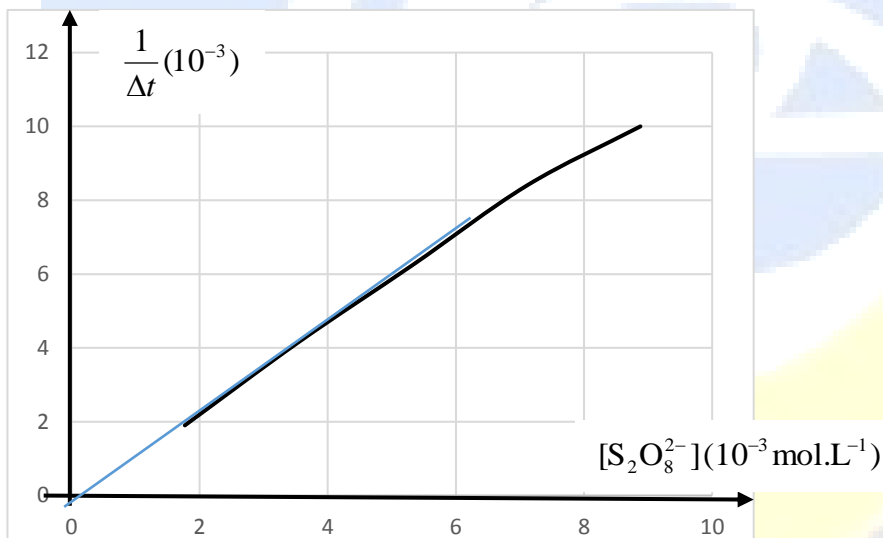
Exercice 3 (6 points)

Effet de la concentration d'un réactif sur la vitesse de la réaction

$$1- [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_i = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_{\text{initial}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2 + V_3 + V_4} = \frac{1,0 \times 10^{-2} V_1}{45} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2- Les deux valeurs sont respectivement : 5,33 ($5,33 \times 10^{-3}$) et 6,25 ($6,25 \times 10^{-3}$).

3- La courbe :



4- La courbe $\frac{1}{\Delta t} = f[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ est une droite qui passe par l'origine, ceci montre que cette fraction $\frac{1}{\Delta t}$ est proportionnelle à la concentration de peroxydisulfate. Or la vitesse moyenne de formation de diiode $v_{I_2} = \frac{\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{\text{constante}}{\Delta t} = \text{constante} \times f[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ de la réaction est inversement proportionnelle à la durée Δt donc proportionnelle à $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$.



Concours d'entrée (2018 – 2019)

Examen de chimie
(Bac. Français)

Durée : 1 h
8 Juillet 2018

Traiter l'exercice suivant :

Document1

L'**acide malique** et l'**acide lactique** sont deux **acides alpha-hydroxylés** de formules respectives :



L'**acide malique** est un **acide dicarboxylique** très répandu dans le règne **végétal** et naturellement présent dans les **pommes**, les **poires** et le jus de **raisin**, dont il contribue à la saveur agréable.

L'**acide lactique** n'est pas présent uniquement dans le **lait**, mais également dans le **vin**, certains **fruits** et **légumes**.

Document 2

Propriétés chimiques	
Acide malique	
Formule brute	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$
Masse molaire ₁	$134,0874 \pm 0,0051 \text{ g/mol}$ C 35,83 %, H 4,51 %, O 59,66 %, pKa
	3,46 et 5,10

Propriétés chimiques	
Acide lactique	
Formule brute	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ [Isomères]
Masse molaire ₃	$90,0779 \pm 0,0037 \text{ g/mol}$ C 40 %, H 6,71 %, O 53,29 %, pKa
	3,86 (20 °C) ²

Document 3

L'**acide malique** contribue à l'acidité dans la plupart des **vins** à des concentrations pouvant parfois atteindre 5 g.L^{-1} . Il donne un goût acidulé au vin.

La **fermentation malolactique**, utilisée en **vinification**, convertit l'**acide malique** en **acide lactique**, bien plus doux.

La fermentation malolactique intervient généralement après la **fermentation alcoolique**, une fois que tous les sucres ont été consommés, mais peut également se dérouler simultanément.

Document 4

ACIDITÉ ET COULEUR La couleur d'un vin est étroitement liée à l'acidité et surtout au pH. Il suffit d'observer un vin avant et après la fermentation malolactique. Plus le pH est faible, plus la robe d'un vin rouge est violacée et intense. A pH = 4, un vin rouge présente en général une teinte terne et peu soutenue.

Pour les rouges, la moyenne de pH se situe aux alentours de 3,55, ce qui est parfait pour l'équilibre général et la bonne tenue dans le temps.

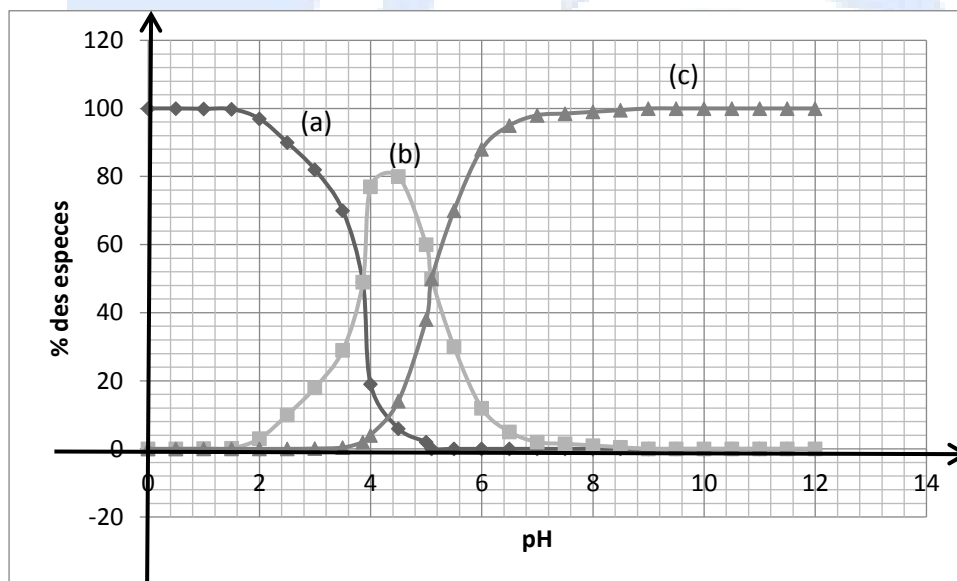


1- Etude de la molécule de l'acide malique

- 1.1- Reproduire la formule semi-développée de l'acide malique. Encadrer et nommer les groupes fonctionnels.
- 1.2- Donner le nom officiel de l'acide malique.
- 1.3- Justifier brièvement que la molécule est chirale, et représenter selon « Cram » les deux énantiomères.

2- Acidité de l'acide malique

- 2.1- L'acide malique est qualifié comme diacide. Justifier cette qualification.
- 2.2- On note l'acide malique H_2A . Indiquer les deux couples acido-basiques correspondant à l'acide malique.
- 2.3- Le pH d'un vin, de concentration massique initiale en acide malique $C_m = 3 \text{ g.L}^{-1}$ en début de fermentation malolactique, est $\text{pH} = 3,16$. Indiquer sur un axe gradué en pH, les domaines de prédominance de H_2A , HA^- et A^{2-} et préciser l'espèce prédominante.
- 2.4- L'étude du pourcentage massique de chacune des espèces H_2A , HA^- et A^{2-} est donnée dans le graphe suivant :



- 2.4.1- Attribuer chaque courbe à l'espèce correspondante.
- 2.4.2- Retrouver les pK_a des couples de l'acide malique.

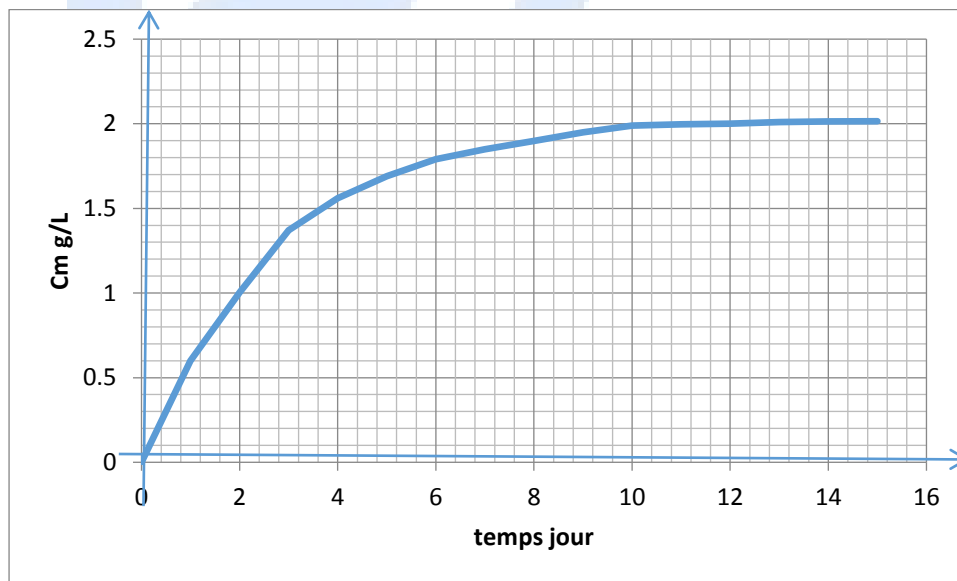


3- Fermentation malolactique

3.1- En utilisant les formules moléculaires, écrire l'équation de la réaction de fermentation malolactique sachant qu'il s'agit d'une réaction d'élimination aboutissant à deux produits.

3.2- En admettant que la fermentation malolactique est totale, interpréter l'abaissement de l'acidité d'un vin qui a subi cette fermentation.

3.3- Le suivi de la fermentation malolactique est donné sur le graphique ci-après représentant la concentration massique de l'acide lactique :



3.3.1- Montrer que la fermentation malolactique est totale.

3.3.2- Déterminer le temps de demi-réaction.

3.3.3- Un vin peut être mis en bouteille si sa concentration en acide malique est inférieure à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$. À quelle date peut-on mettre le vin en bouteille.

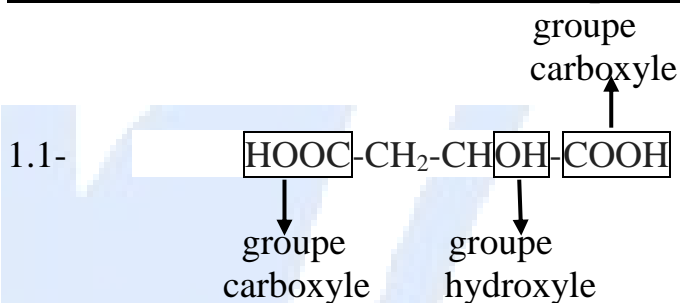


Concours d'entrée (2018 – 2019)

Corrigé de chimie
(Bac. Français)

Durée : 1 h
8 Juillet 2018

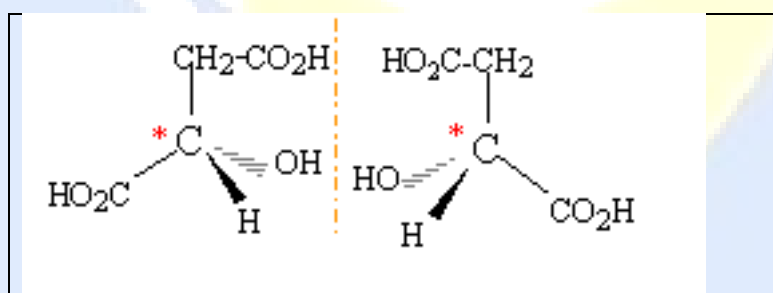
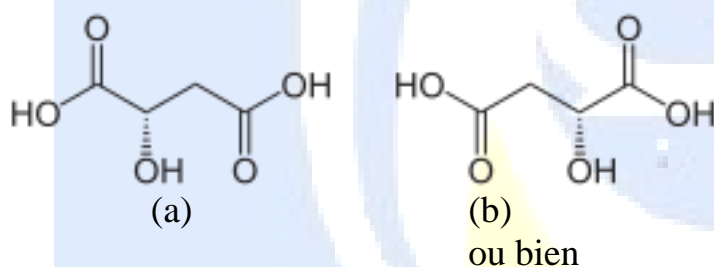
1- Etude de la molécule de l'acide malique **4pt**



1 pt

1.2- Le nom officiel de l'acide malique est : acide 2-hydroxybutanedioïque **1 pt**

1.3- Possédant un carbone asymétrique la molécule est chirale. **1pt**
Les deux énantiomères peuvent être présentés selon :



1 pt

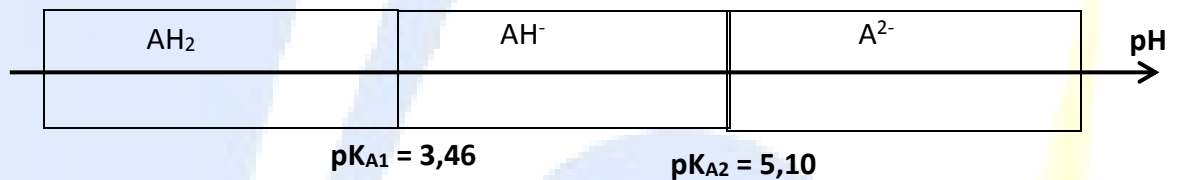


2- Acidité de l'acide malique 7 pt

2.1- Un acide est un donneur de proton, chaque groupe carboxyle est un donneur de proton. La présence de deux groupes carboxyles dans la molécule qualifie l'acide comme diacide. 1 pt

2.2- les deux couples acido-basiques de l'acide malique sont H_2A/HA^- et HA^-/A^{2-} 1pt

2.3- Domaine de prédominance des espèces H_2A , HA^- et A^{2-} de l'acide malique :



pH = 3,16. L'espèce prédominante est AH_2 2pt

2.4.1- Pour un pH très petit AH_2 prédomine, il est à 100%, lorsque le pH croît le pourcentage en AH_2 diminue alors que celle de AH^- croît. Lorsque pH augmente et dépasse pK_{A1} AH^- augmente.

Lorsque pH augmente et dépasse pK_{A2} A^{2-} prédomine.

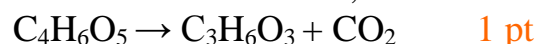
Ainsi :

- La courbe a présente le % en AH_2
- La courbe b présente le % en AH^-
- La courbe c présente le % en A^{2-} 2pt

2.4.2- D'après le domaine de prédominance dans la question 2.3 pour pH = pK_{A1} ; % AH_2 = % AH^- ; point de rencontre des courbes a et b et pH = pK_{A1} = 3,46 ; on trouve de même pH = pK_{A2} = 5,1 1 pt

3- Fermentation malolactique 9 pt

3.1- L'équation de la réaction est ;





3.2- Pour interpréter l'abaissement de l'acidité d'un vin après la fermentation malolactique, on peut dire que :

- l'acide malique est remplacé par un acide plus faible ;
- il y a perte d'une fonction acide carboxylique (CO_2H) lors de la transformation de l'acide malique en acide lactique.
- le pK_a de l'acide lactique est plus élevé que le (1^{er}) pK_a de l'acide malique (il est donc plus faible) ;
- un diacide (l'acide malique) est remplacé par un monoacide (l'acide lactique) . 2 pt

3.3.1- l'allure de la courbe $C_m = f(t)$ montre que cette concentration tend vers une constante $C_m = 2,0\text{g/L}$

D'après l'équation malolactique

n (acide malique réagissant) = n (acide lactique formé)

$3/134,1 = 2/90$ donc la transformation est totale. 2 pt

3.3.2- Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

D'après l'équation de réaction, on peut écrire que la quantité d'acide lactique formé est égale à l'avancement de la réaction.

Or, par définition : $m_{lac} = n_{lac} \cdot M_{lac}$ donc ici $m_{lac} = x(t) \cdot M_{lac}$.

La masse d'acide lactique formé est bien proportionnelle à l'avancement de la réaction.

Le temps de demi-réaction correspond donc ici à la durée nécessaire pour former la moitié de la masse finale d'acide lactique.

Graphiquement, on trouve $t_{1/2} = 2,0$ jours 2 pt

3.3.3- La mise en bouteille du vin est faite à partir d'une concentration en acide malique inférieure à $0,2\text{ g/L}$ ce qui correspond à une diminution de la concentration en acide malique équivalente à : $3 - 0,3 = 2,7\text{g/L}$

La concentration en acide lactique sera $(2,7/134,1) \times 90 = 1,81\text{ g/L}$, ce qui correspond graphiquement à $t = 6$ jours. 2 pt