



Concours d'entrée (2016 – 2017) Examen de chimie
(Programme Bac. Français)

Durée : 1 h
Date : 3/7/2016

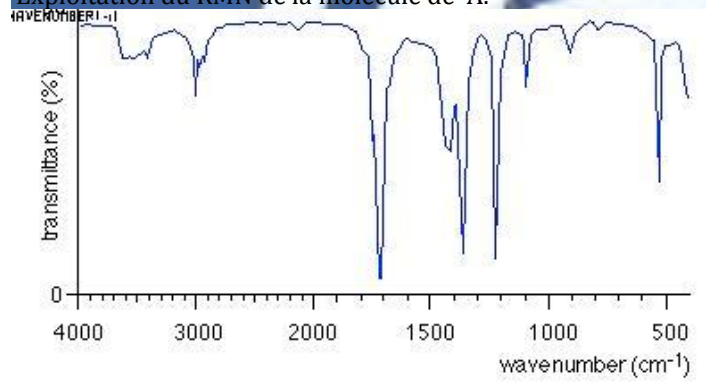
Traiter les deux exercices suivants :

Premier exercice (10 points)
Identification de quelques composés organiques

On dispose de quatre flacons notés A, B, C, et D contenant chacun un liquide différent des autres ayant des molécules à chaîne carbonée saturée et non cyclique formée de trois atomes de carbone. On tend à identifier le contenu de chaque flacon. Un laboratoire a réalisé des spectres RMN et IR pour les molécules des liquides contenus dans les flacons. Les résultats sont indiqués ci-dessous :

Protons équivalents	Nombre de protons	Nombre de pics du signal
Protons du groupe	6	1

Exploitation du RMN de la molécule de A.

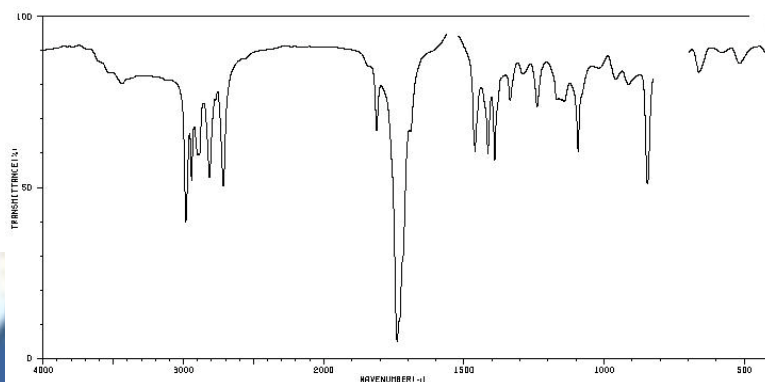


Spectre IR de la molécule de A

1- À partir de deux spectres déterminer la formule semi-développée de A.

Protons équivalents	Nombre de pics du signal	Hauteur d'intégration
Protons du groupe (a)	3	3
Protons du groupe (b)	4	2
Protons du groupe (c)	1	1

Exploitation du RMN de la molécule de C

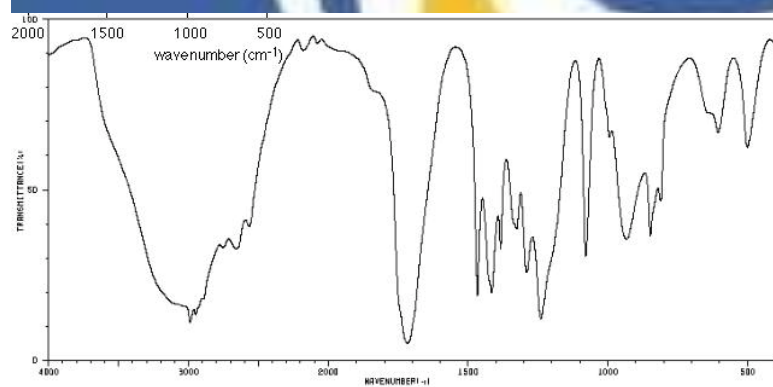


Spectre IR de la molécule de C

2- À partir de deux spectres déterminer la formule semi-développée de C.

Protons équivalents	Nombre de pics du signal	Hauteur d'intégration
Protons du groupe (a)	3	3
Protons du groupe (b)	4	2
Protons du groupe (c)	1	1

Exploitation du RMN de la molécule de B



Spectre IR de la molécule de B



3- À partir de deux spectres déterminer la formule semi-développée de B.

Protons équivalents	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	6
Protons du groupe (b)	7	1
Protons du groupe (c)	1	2

Exploitation du RMN de la molécule de D

4- Montrer que D peut être la propoan-2-amine.

5- Tracer l'allure du spectre IR de D entre 4000 et 2000 cm^{-1} .

6- On soumet un échantillon du flacon C à l'oxydation ménagée catalytique par le dioxygène de l'air, on obtient le produit contenu dans B. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction.

7- . Un autre échantillon du flacon C est soumis à l'hydrogénation on obtient un produit E.

7.1- Identifier E.

7.2- Écrire l'équation de la réaction de E avec le contenu de B et donner le nom du produit organique F obtenu.

Donnée: Table d'absorption des principales liaisons en IR

Liaison	-O-H	-N-H	-C-H	-C-C -	-C-N -	-C=O
ν (cm^{-1})	3200 à 3400 FL	3100 à 3500 M	2800 à 3100 F	1000 à 1250 F	1000 à 1100 F	1650 à 1750 F

FL : forte large M : moyenne et fine F : forte et fine

Une amine primaire présente deux modes de vibration. À chaque mode de vibration correspond une énergie donc une radiation absorbée.

Deuxième exercice (10 points)

Comportement du phénol et de l'acide benzoïque dans l'eau

Une solution aqueuse (S_1) de phénol ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$) de concentration $C_1 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $\text{pH}_1 = 5,9$. Une solution aqueuse (S_2) d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$) de même concentration a un $\text{pH}_2 = 3,1$.

- 1- Écrire, en justifiant la réponse, l'équation de la réaction du phénol avec l'eau.
- 2- Comparer, en justifiant la réponse, le comportement en solution aqueuse :
 - du phénol et de l'acide benzoïque ;
 - de l'ion phénolate et de l'ion benzoate.



- 3- Situer, sur un axe de pK_a , le pK_{a2} du couple phénol/ion phénolate par rapport au pK_{a1} du couple acide benzoïque/ion benzoate, sachant qu'ils sont de 4,2 et de 10.
- 4- On mélange à volumes égaux des solutions de même concentration de benzoate de sodium, de phénol, d'acide benzoïque et de phénolate de sodium.
 - 4.1- Justifier laquelle de deux réactions est plus avancée celle de l'ion benzoate avec le phénol ou celle de l'acide benzoïque avec le phénolate.
 - 4.2- Écrire l'équation de la réaction qui aura lieu.
 - 4.3- Calculer le pH de la solution obtenue. (Prendre $10^{2,9} = 800$)
- 5- Calculer le volume d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 50 mL de la solution d'acide benzoïque pour préparer une solution tampon de $pH = 4,2$.





Premier exercice (10 points)
Identification de quelques composés organiques

- 1- D'après le spectre RMN la molécule A renferme six protons correspondant à 1 groupe de protons équivalents.

D'après le spectre IR la molécule A renferme le groupement fonctionnel carbonyle (absorption F autour de 1700 cm^{-1}).

La chaîne carbonée est à 3 atomes de carbone et renferme un groupement carbonyle et 6 atomes hydrogène correspondant à 6 protons équivalents elle correspond donc à : $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$



- 2- D'après le spectre RMN la molécule C renferme six protons et renferme 3 groupes de protons équivalents.

D'après le spectre IR la molécule C renferme le groupement fonctionnel carbonyle (absorption F autour de 1700 cm^{-1}).

La chaîne carbonée est à 3 atomes de carbone et renferme un groupement carbonyle et 3 groupes de protons équivalents répartis 3,2 et 1 elle correspond donc à : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}$



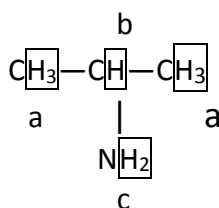
- 3- D'après le spectre RMN la molécule B renferme six protons et renferme 3 groupes de protons équivalents.

D'après le spectre IR la molécule C renferme le groupement fonctionnel carbonyle (absorption F autour de 1700 cm^{-1}) et le groupement hydroxyle (absorption FL autour de 3400 cm^{-1})

La chaîne carbonée est à 3 atomes de carbone et renferme un groupement carbonyle et 3 groupes de protons équivalents répartis 3,2 et 1 elle correspond donc à : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH}$



- 4- La molécule propan-2-amine de formule semi-développée



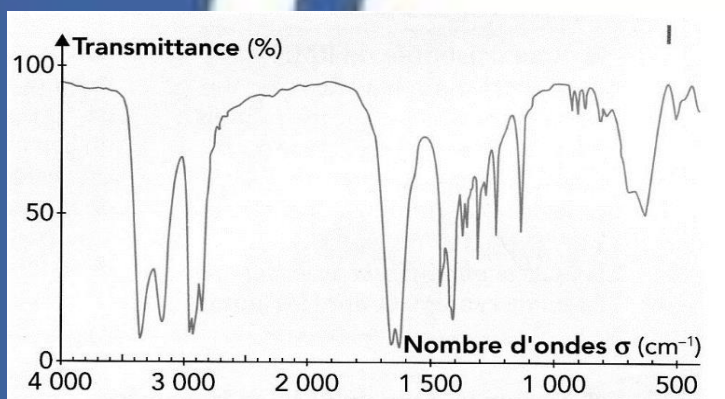


Renferme 3 groupes de protons équivalents et ces 3 groupes répondent au résultat obtenu.

Protons équivalents	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	1 voisin 2 pics	6 protons h 6
Protons du groupe (b)	6 voisins 7 pics	1 proton h 1
Protons du groupe (c)	0 voisin 1pic	2 protons h 2

5- Les liaisons dans D sont -C—H , -C—C- , -C—N- et -N—H

Les bandes qui apparaissent correspondent à -C—H (autour de 3000 cm⁻¹), et -N—H (autour de 3400 cm⁻¹ avec 2 pics)

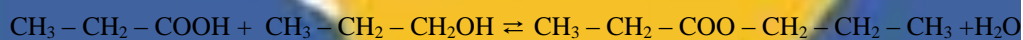


6- L'équation de la réaction est :



7- 7.1- L'hydrogénation du propanal donne le composé (E) qui est le propan-1-ol de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$.

7.2- L'équation de sa réaction avec l'acide propanoïque est :

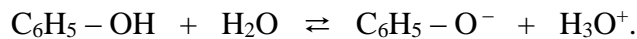


Le produit organique F est le propanoate de propyle.



Deuxième exercice (10 points)
Comportement de phénol et d'acide benzoïque dans l'eau

1- L'équation de la réaction du phénol avec l'eau s'écrit :



La concentration est $C_1 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5,9$. Le phénol est un acide faible puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,9} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Les solutions ayant des concentrations égales, on peut comparer leurs pH respectifs : $\text{pH}_1 = 3,1$ et $\text{pH}_2 = 5,9$. La solution d'acide le plus fort correspond à la solution de pH le plus petit. L'acide benzoïque est alors l'acide le plus fort. Inversement, le phénolate est une base plus forte que le benzoate.

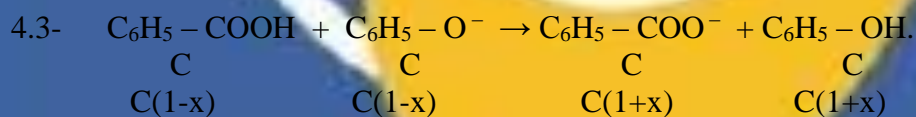
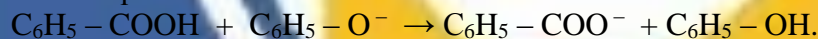
3- La constante d'acidité $\text{pK}_{a1} = 4,2$ la plus petite correspond donc à l'acide le plus fort qui est l'acide benzoïque, et la constante $\text{pK}_{a2} = 10$ correspond à l'acide le plus faible le phénol :



4-

4.1- On a $\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 10 - 4,2 = 5,8 > 4$. C'est donc l'acide benzoïque qui réagit sur l'ion phénolate et non l'inverse, car la constante de la réaction inverse est : $K_r = 10^{-5,8}$.

4.2- L'équation la réaction :



$$10^{5,8} = \frac{\text{C}(1+x)\text{C}(1+x)}{\text{C}(1-x)\text{C}(1-x)} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \quad ; \quad 10^{2,9} = \frac{(1+x)}{(1-x)} \quad ; \quad 800(1-x) = (1+x) \quad ; \quad x = \frac{799}{801} \quad ;$$

D'après la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$. On tire :

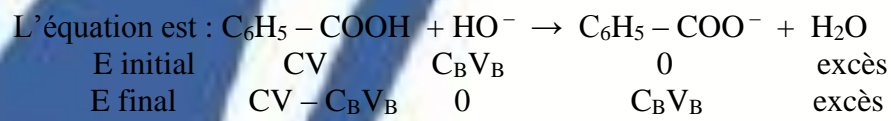
$$- \text{pH} = 10 + \log \frac{1 - \frac{799}{801}}{1 + \frac{799}{801}} = 10 + \log \frac{2}{1600} = 7,1 \text{ ou}$$

$$- \text{pH} = 4,2 + \log \frac{1 + \frac{799}{801}}{1 - \frac{799}{801}} = 4,2 + \log \frac{1600}{2} = 7,1$$



5- D'après la relation : $\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]}$.

Puisque $\text{pH} = \text{pKa}_1 = 4,2$ on a : $\log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]} = 0$ et



$$\log \frac{\frac{\text{C}_\text{B} \text{V}_\text{B}}{\text{V}_\text{t}}}{\frac{\text{CV} - \text{C}_\text{B} \text{V}_\text{B}}{\text{V}_\text{t}}} = \frac{0,01 \text{V}_\text{B}}{1,1 \times 10^{-2} \times 50 - 0,01 \text{V}_\text{B}} = 0 \text{ et}$$

$$\frac{0,01 \text{V}_\text{B}}{0,55 - 0,01 \text{V}_\text{B}} = 1. \text{ D'où } \text{V}_\text{B} = 27,5 \text{ mL.}$$



Concours d'entrée (2016 – 2017)

Examen de chimie

Durée : 1 h
Juillet 2016

Traiter les deux exercices suivants :

Premier exercice (10 points)
Identification de quelques composés organiques

On dispose de quatre flacons notés A, B, C, et D contenant chacun un liquide organique monofonctionnel différent des autres ayant des molécules non cycliques à chaînes carbonées saturées et formées de trois atomes de carbone. On tend à identifier le contenu de chaque flacon.

Donnée : La zone de virage du bleu de bromothymol est :
Jaune] 6,2 – Vert –7,6 [Bleu.

On soumet à des échantillons des quatre flacons des tests chimiques, les résultats sont dressés dans le tableau ci-dessous:

Test	A	B	C	D
2,4-DNPH	Précipité jaune	Négatif	Précipité jaune	Négatif
Liquueur de Fehling	Négatif	Négatif	Précipité rouge brique	Négatif
Bleu de bromothymol	Vert	Jaune	Vert	Bleu

- 1- Préciser lesquels des liquides peuvent être identifiés sans ambiguïté. Donner la formule semi-développée et le nom correspondant à chacun d'eux.
- 2- Le contenu de D est une amine, écrire les formules semi-développées des isomères possibles correspondants.
- 3- Le liquide dans B donne avec le liquide dans D le N- (1-méthyl)éthylpropanamide. Identifier le contenu de D.
- 4- On soumet un échantillon du flacon C à l'oxydation ménagée catalytique par le dioxygène de l'air, on obtient le produit contenu dans B. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction.
- 5- Un autre échantillon du flacon C est soumis à l'hydrogénation, on obtient un produit E. Identifier E. Ecrire l'équation de la réaction de E avec le contenu de B et donner le nom du produit organique F obtenu.



Deuxième exercice (10 points)
Comportement du phénol et de l'acide benzoïque dans l'eau

Une solution aqueuse (S_1) de phénol ($C_6H_5 - OH$) de concentration $C_1 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a un $pH_1 = 5,9$. Une solution aqueuse (S_2) d'acide benzoïque ($C_6H_5 - COOH$) de même concentration a un $pH_2 = 3,1$.

- 1- Écrire, en justifiant la réponse, l'équation de la réaction du phénol avec l'eau.
- 2- Comparer, en justifiant la réponse, le comportement en solution aqueuse :
 - du phénol et de l'acide benzoïque ;
 - de l'ion phénolate et de l'ion benzoate.
- 3- Situer, sur un axe de pK_a , le pK_{a2} du couple phénol/ion phénolate par rapport au pK_{a1} du couple acide benzoïque/ion benzoate, sachant qu'ils sont de 4,2 et de 10.
- 4- On mélange à volumes égaux des solutions de même concentration de benzoate de sodium, de phénol, d'acide benzoïque et de phénolate de sodium.
 - 4.1- Justifier laquelle de deux réactions est plus avancée celle de l'ion benzoate avec le phénol ou celle de l'acide benzoïque avec le phénolate.
 - 4.2- Écrire l'équation de la réaction qui aura lieu.
 - 4.3- Calculer le pH de la solution obtenue. (Prendre $10^{2,9} = 800$)
- 5- Calculer le volume d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 50 mL de la solution d'acide benzoïque pour préparer une solution tampon de $pH = 4,2$.



Concours d'entrée (2016 – 2017)

Solution de chimie

Durée : 1 h
Juillet 2016

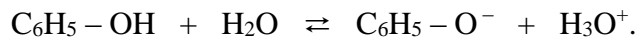
Premier exercice (10 points)
Identification de quelques composés organiques

- 1- Le composé dans A donne un précipité jaune avec 2,4-DNPH, il est un aldéhyde ou une cétone. Il donne un test négatif avec la liqueur de Fehling, il est une cétone qui est de point de vu acido-basique neutre (Vert avec le BBT). Sa chaîne saturée, non cyclique et possède 3 atomes de carbone et monofonctionnel : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ c'est la propanone.
Le composé dans B donne un test négatif avec 2,4-DNPH et la liqueur de Fehling, mais, il donne une couleur jaune avec le BBT il est donc un acide dont la chaîne saturée et non cyclique contient 3 atomes de carbone et monofonctionnel : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, c'est l'acide propanoïque.
Le composé dans C donne un test positif avec 2,4-DNPH et avec la liqueur de Fehling et une coloration verte avec le BBT, c'est donc un aldéhyde dont la chaîne carbonée saturée et non cyclique à trois atomes de carbone et monofonctionnel : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, c'est le propanal.
Le composé dans D donne une couleur bleu avec le BBT c'est donc une base, c'est une amine de formule $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ qui ne peut pas être identifié sans ambiguïté.
- 2- Les formules semi-développées des isomères possibles du liquide dans D sont :
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$.
- 3- Puisque cette amine donne l'amide est N- (1-méthyl) éthylpropanamide, elle est une amine primaire de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{CH}_3$ qui est : 2-aminopropane.
- 4- L'équation de la réaction est :
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
- 5- L'hydrogénation du propanal donne le composé (E) qui est le propan-1-ol de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$. L'équation de sa réaction avec l'acide propanoïque est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Le produit organique F est le propanoate de propyle.



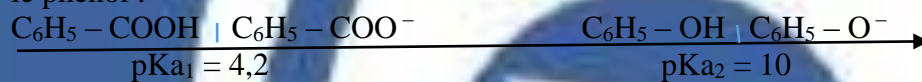
Deuxième exercice (10 points)
Comportement de phénol et d'acide benzoïque dans l'eau

- 1- L'équation de la réaction du phénol avec l'eau s'écrit :



La concentration est $C_1 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 5,9$. Le phénol est un acide faible puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,9} = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 2- Les solutions ayant des concentrations égales, on peut comparer leurs pH respectifs : $\text{pH}_2 = 3,1$ et $\text{pH}_1 = 5,9$. La solution d'acide le plus fort correspond à la solution de pH le plus petit. L'acide benzoïque est alors l'acide le plus fort. Inversement, le phénolate est une base plus forte que le benzoate.
- 3- La constante d'acidité $\text{pK}_{a1} = 4,2$ la plus petite correspond donc à l'acide le plus fort qui est l'acide benzoïque, et la constante $\text{pK}_{a2} = 10$ correspond à l'acide le plus faible le phénol :



4-

- 4.1- On a $\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1} = 10 - 4,2 = 5,8 > 4$. C'est donc l'acide benzoïque qui réagit sur l'ion phénolate et non l'inverse, car la constante de la réaction inverse est : $K_r = 10^{-5,8}$.

- 4.2- L'équation la réaction :



- 4.3-
$$\begin{array}{cccc} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} & + & \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- & \rightleftharpoons & \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^- & + & \text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH} \\ \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} \\ \text{C}(1-x) & & \text{C}(1-x) & & \text{C}(1+x) & & \text{C}(1+x) \end{array}$$

$$10^{5,8} = \frac{\text{C}(1+x)\text{C}(1+x)}{\text{C}(1-x)\text{C}(1-x)} = \frac{(1+x)^2}{(1-x)^2} \quad ; \quad 10^{2,9} = \frac{(1+x)}{(1-x)} \quad ; \quad 800(1-x) = (1+x) \quad ; \quad x = \frac{799}{801} \quad ;$$

D'après la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$. On tire :

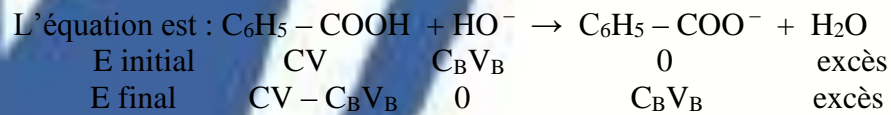
$$- \text{pH} = 10 + \log \frac{1 - \frac{799}{801}}{1 + \frac{799}{801}} = 10 + \log \frac{2}{1600} = 7,1 \text{ ou}$$

$$- \text{pH} = 4,2 + \log \frac{1 + \frac{799}{801}}{1 - \frac{799}{801}} = 4,2 + \log \frac{1600}{2} = 7,1$$



5- D'après la relation : $\text{pH} = \text{pKa}_1 + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]}$. Puisque $\text{pH} = \text{pKa}_1 = 4,2$, on

a : $\log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}]} = 0$ et



$$\log \frac{\frac{\text{C}_\text{B} \text{V}_\text{B}}{\text{V}_\text{t}}}{\frac{\text{CV} - \text{C}_\text{B} \text{V}_\text{B}}{\text{V}_\text{t}}} = \frac{0,01 \text{V}_\text{B}}{1,1 \times 10^{-2} \times 50 - 0,01 \text{V}_\text{B}} = 0 \text{ et}$$

$$\frac{0,01 \text{V}_\text{B}}{0,55 - 0,01 \text{V}_\text{B}} = 1. \text{ D'où } \text{V}_\text{B} = 27,5 \text{ mL.}$$