



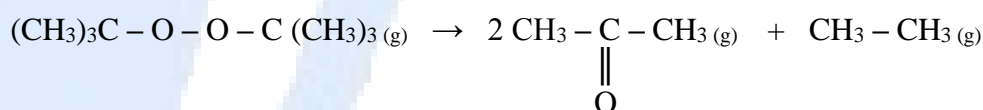
Concours d'entrée 2013 – 2014

Chimie

Durée: 1 heure
Le 14 juillet 2013

Premier exercice (7 points)
Étude cinétique en phase gazeuse

La réaction de décomposition en phase gazeuse, dans une enceinte de volume V constant, du peroxyde de diterbutyle est représentée par l'équation suivante :



À 420 K, la mesure de la pression totale P_t du mélange conduit, à différentes dates, aux résultats suivants :

t(min)	10	50	100	150	200	300
P (bar)	0,278	0,405	0,513	0,584	0,630	0,681

Lorsque la réaction est terminée, la pression est constante et vaut $P_{\text{finale}} = 0,718$ bar.

On note n_0 la quantité de matière initiale de diterbutyle et x la quantité de matière d'éthane ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$) formée à la date t .

- Exprimer les quantités de matière des différentes espèces chimiques à la date t en fonction de n_0 et x .
- Montrer que la pression initiale P_0 est égale à $P_{\text{finale}}/3$.
- Montrer qu'à la date t : $P_t = P_0 \left(1 + 2 \frac{x}{n_0}\right)$, en déduire l'expression de $\frac{x}{n_0}$ en fonction de P_t .
- Trouver les deux valeurs qui manquent dans le tableau suivant :

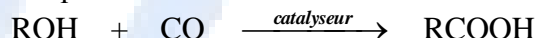
t (min)	10	50	100	150	200	300
$\frac{x}{n_0}$	0,082	0,347		0,722	0,818	

- Tracer la courbe $\frac{x}{n_0} = f(t)$. Prendre pour échelles : en abscisses 2 divisions pour 25 min, en ordonnées 2 divisions pour $\frac{x}{n_0} = 0,1$.
- Déterminer le temps de demi-réaction.



Deuxième exercice (13 points)
Préparation et propriétés d'un acide carboxylique

La carbonylation est une réaction permettant de préparer un acide carboxylique à partir d'un alcool en présence d'un catalyseur selon l'équation suivante :



1- Carbonylation d'un alcool (X)

On réalise la carbonylation de 2,5 g d'un monoalcool (X) à chaîne carbonée saturée et ouverte. L'acide carboxylique (HA) obtenu est dissous dans l'eau pour avoir une solution (S) de volume égal à 250 mL.

Le dosage d'un volume de 20 mL de la solution (S) exige 8 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide (HA).
- 1.2- Déterminer le nombre de moles de l'acide (HA) dans la solution (S).
- 1.3- Dédurre la masse molaire de l'alcool (X) sachant que le rendement de la réaction de carbonylation est 92 %.
- 1.4- Montrer que la formule de (HA) est $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH}$.

Donnée:

- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{pK}_a (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,9$.
- Cette étude est effectuée à 25°C .

2- Étude de la solution $S_{E1/2}$ obtenue à la demi-équivalence du dosage

La solution obtenue après avoir ajouté 4 mL de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mL de la solution S est notée $S_{E1/2}$.

- 2.1- Faire l'inventaire des espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution $S_{E1/2}$.
- 2.2- Donner la relation entre $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]$, dans la solution $S_{E1/2}$, sans tenir compte de la réaction de ces espèces avec l'eau ; en déduire le pH de la solution $S_{E1/2}$.
- 2.3- Préciser le nom et les propriétés de cette solution $S_{E1/2}$.
- 2.4- Il est possible de préparer deux solutions (S_5) et (S_6) de même pH que la solution $S_{E1/2}$ en mélangeant chaque fois deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous.



Préciser les deux solutions utilisées pour préparer (S₅) d'une part et (S₆) d'autre part.

Solution	Soluté	Concentration (mol.L ⁻¹)	Volume (L)
S ₁	Propanoate de sodium	C ₁ = 0,05	V ₁ = 1,00
S ₂	Hydroxyde de sodium	C ₂ = 0,05	V ₂ = 0,50
S ₃	Acide propanoïque	C ₃ = 0,05	V ₃ = 1,00
S ₄	Acide chlorhydrique	C ₄ = 0,05	V ₄ = 0,50

3- Quelques réactions d'acide propanoïque

Les dérivés des acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, les équations des réactions permettant d'avoir, à partir de l'acide propanoïque, le chlorure de propanoyle, le propanoate de méthyle, l'anhydride propanoïque et le N-méthylpropanamide.

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.



Concours d'entrée 2013 – 2014

Corrigé de Chimie

Durée: 1 heure
Le 14 juillet 2013

Premier exercice (7 points)
Étude cinétique en phase gazeuse

1-Le tableau d'évolution de la réaction :

Etat	Avancement	$C_8H_{18}O_2$	\rightarrow	$2 C_3H_6O$	+	C_2H_6
initial	0	n_0		0		0
en cours	x	$n_0 - x$		$2x$		x
final	$x_{\text{final}} = n_0$	0		$2n_0$		n_0

2- La quantité de matière finale : $n_{\text{final}} = 2n_0 + n_0 = 3n_0$

Travaillant à volume constant et température constante $P_t = n_t (RT/V)$ et $P_0 = n_0(RT/V)$, on tire : $P_0 = P_{\text{finale}}/3$.

3- À tout instant $n_t = (n_0 - x) + 2x + x = n_0 + 2x = n_0 (1 + 2x/n_0)$ et $P_t = P_0 (1 + 2\frac{x}{n_0})$

Or: $P_0 = 0,718/3 = 0,239$ bar

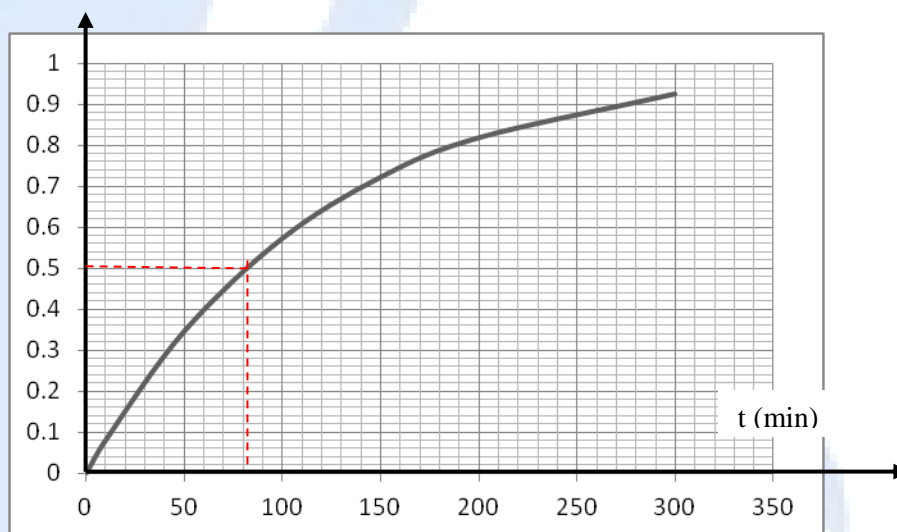
$$\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0)/2P_0 = (P_t - 0,239)/2 \times 0,239 = 2,09 P_t - 0,5.$$

4- À $t = 100$ min ; $\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0)/2P_0$, $\frac{x}{n_0} = (0,513 - 0,239)/2 \times 0,239 = 0,573$ bar

À $t = 300$ min ; $\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0)/2P_0$, $\frac{x}{n_0} = (0,681 - 0,239)/2 \times 0,239 = 0,925$ bar



5- La courbe :

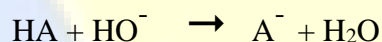


6 –Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est atteint lorsque $x_{t_{1/2}} = n_0/2$
et $\frac{x}{n_0} = 0,5$ alors $t_{1/2} = 80$ min.

Deuxième exercice (13 points) Préparation et propriétés d'un acide carboxylique

1-Carbonylation d'un alcool (X)

1.1- L'équation de la réaction de dosage de l'acide (HA)



1.2- $n_{\text{acide (équivalence)}} = n_{\text{base versée}} = C_b V_{bE} = 0,5 \times 0,008 = 0,004$ mol
 $n_{\text{acide total}} = 0,004 \times (250/20) = 0,05$ mol.

1.3- D'après l'équation de carbonylation $n_{\text{acide formé}} = n_{\text{alcool réagissant}} = 0,05$ mol
 $n_{\text{alcool utilisé}} = 0,05 \times 100/92 = 0,054$ mol.
 $M_{\text{alcool}} = m/n = 2,5/0,054 = 46,29$ g.mol⁻¹.

1.4- L'alcool de masse molaire 46,3 g est l'éthanol CH₃CH₂OH on tire que la formule de (HA) est C₂H₅ – COOH.



2-Étude de la solution $S_{E1/2}$ obtenue à la demi-équivalence du dosage.

2.1. À part l'eau à la demi-équivalence les espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution $S_{E1/2}$ sont : $C_2H_5COO^-$, C_2H_5COOH et Na^+

tel que $n_{C_2H_5COO^-} = n_{C_2H_5COOH} = n_{Na^+} = C_b V_{bE}/2 = 0,002 \text{ mol}$.

2.2. On tire que $[C_2H_5COO^-] = [C_2H_5COOH]$ et $pH = pK_a = 4,9$.

2.3. La solution obtenue est une solution tampon dont le pH ne varie pas par addition de l'eau et varie peu par addition modérée d'un acide fort ou une base forte.

2.4. On peut obtenir une solution de même pH en mélangeant :

a- Solution 1 + solution 4

Equation: $C_2H_5COO^- + H_3O^+ \rightarrow C_2H_5COOH + H_2O$ $K_r = 10^{4,9}$ réaction totale

	$C_2H_5COO^-$	+	H_3O^+	\rightarrow	C_2H_5COOH	+	H_2O
initial	0,05		0,025		0		Bcp
final	0,025		0		0,025		Bcp

et $pH = pK_a$.

b- Solution 2 + solution 3

Equation: $C_2H_5COOH + HO^- \rightarrow C_2H_5COO^- + H_2O$ $K_r = 10^{9,1}$

	C_2H_5COOH	+	HO^-	\rightarrow	$C_2H_5COO^-$	+	H_2O
initial	0,05		0,025		0		bcp
final	0,025		0		0,025		bcp

et $pH = pK_a$

c- Solution 1 + solution 3

Equation: $C_2H_5COO^- + C_2H_5COOH \rightleftharpoons C_2H_5COOH + C_2H_5COO^-$ $K_r = 10^0 = 1$

Et $pH = pK_a$

3- Quelques réactions d'acide propanoïque

