



Concours d'entrée 2011-2012

Chimie

Durée 1 heure
Le 3 juillet 2011

Premier exercice (5 points) : Identification de quelques solutions aqueuses

On dispose de 3 flacons A, B, C contenant chacun l'une des solutions suivantes ayant la même concentration C_0 :

- Solution d'acide éthanoïque (CH_3COOH) ;
- Solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) ;
- Solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CL}^-$).

On cherche à identifier le contenu de chaque flacon.

On dispose de tubes à essai et de deux indicateurs colorés le bleu de bromothymol et l'hélianthine dont les zones de virage sont données dans le tableau ci-dessous :

Indicateur	Bleu de bromthymol			Hélianthine		
Couleur	Jaune	Vert	Bleu	Rouge	Orange	jaune
pH (entre)	0 - 6	6 - 7,6	7,6 - 14	0 - 3,1	3,1 - 4,4	4,4 - 14

On réalise des tests colorimétriques avec chacune de ces trois solutions. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	Bleu de bromothymol	Hélianthine
A	Bleu	Jaune
B	Jaune	Orange
C	Jaune	Rouge

1-Dans quels domaines de valeurs se situe le pH des solutions contenues dans les flacons A, B et C.

2-Identifier le contenu de chaque flacon.

3-Le pH de la solution d'hydroxyde de sodium est $\text{pH}_{\text{NaOH}} = 11$. Calculer le pH de la solution d'acide chlorhydrique.

4-Sachant que la constante d'acidité de l'acide éthanoïque est $K_a = 2,0 \times 10^{-5}$, calculer le pH de la solution de cet acide.

Donnée: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$



Deuxième exercice (10 points): Cinétique de la réaction de décomposition de N_2O_5

Le pentaoxyde de diazote N_2O_5 , se décompose à haute température selon une réaction totale et lente représentée par l'équation suivante :



On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction à partir de l'étude de la pression du mélange à volume constant et température constante.

Protocol expérimental

On introduit n_0 mol de N_2O_5 dans une enceinte fermée de volume $V = 1$ L à température constante $T = 318$ K. Un baromètre mesure l'évolution de la pression P dans l'enceinte en fonction du temps.

À $t = 0$, on mesure une pression $P_0 = 4,638 \times 10^4$ Pa.

Les mesures du rapport P/P_0 en fonction du temps sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Dates t en s	0	10	20	40	60	80	100
P/P_0	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422

À partir de ces mesures, on peut déterminer la quantité de matière de dioxygène formée en fonction du temps et de représenter le graphique $n_{(O_2)} = f(t)$

Donnée : Constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1- Étude préliminaire

1.1-Montrer que $n_0 = 17,6$ mmol et $n_{(O_2)\infty} = 8,8$ mmol.

1.2-Exprimer la quantité de matière totale du gaz (G) obtenu, n_G , en fonction de n_0 et de $n_{(O_2)}$ à un instant t.

1.3-En déduire la relation suivante:

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{3n_{(O_2)}}{n_0}$$

1.4- En utilisant le résultat de la partie 1.1, calculer le rapport P_{\max}/P_0 où P_{\max} est la valeur de la pression de l'enceinte à la fin de la réaction. Justifier à l'aide du tableau de mesures ci-dessus que la réaction n'est pas terminée à $t = 100$ s.

2- Étude cinétique

2.1- Calculer les deux valeurs qui manquent dans le tableau suivant :

Dates t en s	0	10	20	40	60	80	100
P/P_0	1,000	1,435	1,703	2,047	2,250	2,358	2,422
$n_{(O_2)}$ mmol		2,55	4,12	6,14		7,97	8,34



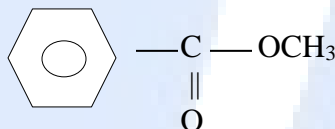
2.2- Tracer la courbe $n_{(O_2)} = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : 1 carreau = 5 s en abscisses et 1 carreau = 0.5 mmol en ordonnées.

2.3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Troisième exercice (5 points) : Préparation d'un ester

On chauffe dans un ballon une masse $m = 12,2$ g d'acide benzoïque, $C_6H_5 - CO_2H$, un volume $V = 40,0$ mL de méthanol $CH_3 - OH$, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On obtient du benzoate de méthyle, liquide à odeur forte présent dans certains arômes naturels.

Donnée : Le benzoate de méthyle a pour formule semi-développée :



Espèce chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.L ⁻¹)	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	122	1,3	peu soluble
Méthanol	32	0,8	soluble
Benzoate de méthyle	136	1	insoluble

Répondre par « Vrai » ou « Faux » à chacune des affirmations suivantes : (Toute réponse « Vrai » doit être justifiée).

<p>1- L'acide sulfurique permet</p> <p>(a) d'accroître le rendement de la réaction</p> <p>(b) d'accroître la vitesse de la réaction</p> <p>(c) d'obtenir un rendement de 100%</p>	<p>1- Concernant les réactifs :</p> <p>(a) le méthanol est en excès ;</p> <p>(b) le méthanol est le réactif limitant ;</p> <p>(c) le méthanol et l'acide benzoïque sont en proportions stœchiométriques.</p>
<p>2- Pour ce mélange le rendement est :</p> <p>(a) de 67 %</p> <p>(b) plus que 67 % ;</p> <p>(c) moins que 67 %.</p>	<p>3- En partant d'un mélange initial où on double la quantité de matière des réactifs et travaillant dans les mêmes conditions expérimentales le rendement de la réaction :</p> <p>(a) augmente (b) diminue (c) reste le même</p>



Concours d'entrée 2011 –2012

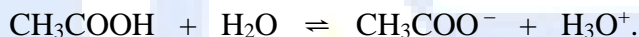
Durée: 1 heure
Le 3 Juillet 2011

Solution de Chimie

Premier exercice (5 points)

Identification de quelques solutions aqueuses

- 1- La solution A donne une couleur bleue avec le BBT son pH est compris entre 7,6 et 14. Elle donne une couleur jaune avec l'hélianthine son pH est compris entre 4,4 et 14. Ceci prouve que son pH est limité entre 7,6 et 14. La solution B donne une coloration jaune avec le BBT son pH est compris entre 0 et 6 et elle donne une couleur jaune avec l'hélianthine son pH est compris entre 4,4 et 14 le pH de cette solution est compris donc entre 4,4 et 6. La solution C est jaune avec le BBT et rouge avec l'hélianthine son pH est donc compris entre 0 et 3,1. **(1,5 pt)**
- 2- Le pH de la solution A est supérieur à 7,6 c'est donc la solution basique d'hydroxyde de sodium. Les deux solutions B et C sont des solutions acides de même concentration ; celle qui a le pH le plus petit correspond à l'acide le plus fort. L'acide éthanóique est l'acide de la solution B et l'acide chlorhydrique est celui de la solution C. **(1,5 pt)**
- 3- Connaissant le pH de la solution de la base forte (hydroxyde de sodium), on peut calculer sa concentration C_0 : $\text{pH} = 14 + \log C_0$; $11 = 14 + \log C_0$; $\log C_0 = -3$ et $C_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution d'acide chlorhydrique qui est un acide fort est $\text{pH} = -\log C_0 = 3$. **(1 pt)**
- 4- L'acide éthanóique réagit avec l'eau selon l'équation suivante :



D'où : $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_0 - x \approx C_0$. $K_a =$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_0} = \frac{x^2}{1,0 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-5};$$

$$x^2 = 2,0 \times 10^{-8} \text{ et } x = (2,0 \times 10^{-8})^{1/2} \text{ et } \text{pH} = 3,85 \quad \textbf{(1 pt)}$$

Deuxième exercice (10 points)

Cinétique de la réaction de décomposition de N_2O_5

- 1.1- Le nombre de moles est donné par l'équation d'état d'un gaz parfait :

$$n_0 = \frac{P_0 \times V}{RT} = \frac{4,638 \times 10^4 \times 1 \times 10^{-3}}{8,31 \times 318} = 17,6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Puisque la réaction est totale, on a : $n(\text{O}_2) \propto \frac{1}{2} \times n_0 = \frac{1}{2} \times 17,6 \times 10^{-3} = 8,8 \times 10^{-3} \text{ mol.}$ **(1 pt)**



1.2- Le tableau suivant représente la composition du mélange gazeux : **(2 pt)**

État	N ₂ O ₅ (mol)	NO ₂ (mol)	O ₂	n _G (mol)
État initial t = 0	n ₀	0	0	n ₀
État t > 0	n ₀ - 2 n(O ₂)	4 n(O ₂)	n(O ₂)	n ₀ + 3 n(O ₂)

1.3- Même T et V, on a : $\frac{P}{P_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{n_0 + 3n(O_2)}{n_0} = 1 + \frac{3n(O_2)}{n_0}$. **(1,5 pts)**

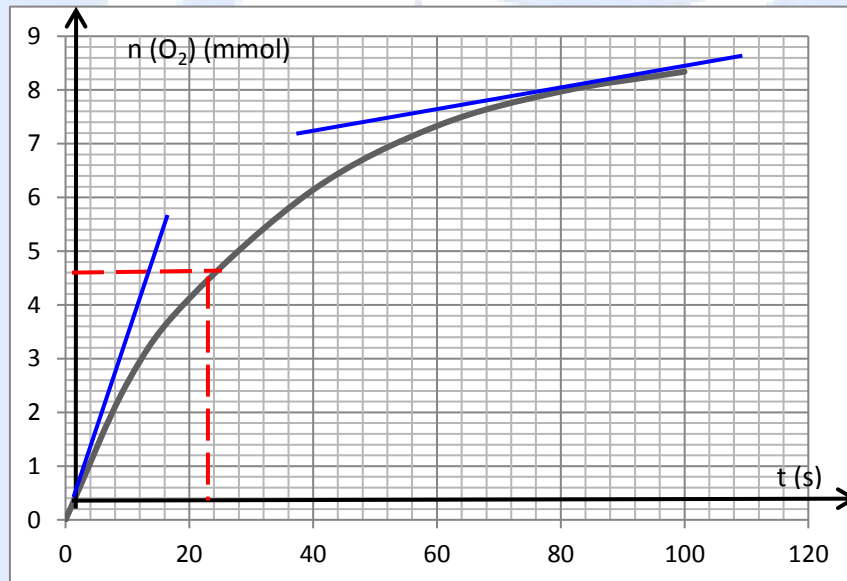
1.4- $\frac{P_{\max}}{P_0} = \frac{n_{\infty}}{n_0} = \frac{4,375 \times 10^{-2}}{1,75 \times 10^{-2}} = 2,5$. **(2 pts)**

À t t = 100 s, on a $\frac{P}{P_0} = 2,422 < 2,5$.

Ceci prouve que la réaction n'est pas terminée à cette date. **(2 pts)**

2- 2.1- Les deux valeurs sont : n(O₂)₀ = 0 et 7,33 mmol. **(1 pt)**

2.2- La courbe est : **(1 pt)**



2.3- Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel on a la formation de la moitié de la quantité maximale de dioxygène, à t_{1/2} on a n(O₂) = 4,4 mmol. D'après la courbe cette quantité de matière de dioxygène correspond à t = 21,5 s. **(2 pts)**



Troisième exercice (5 points)
Préparation d'un ester

- 1- d'accroître la vitesse de réaction. L'acide sulfurique en petite quantité agit comme catalyseur pour accroître la vitesse de la réaction lente. **(1,25 pt)**
- 2- La réaction est limitée aucun réactif est limitant ou en excès par rapport à l'autre. Le mélange 'est pas stœchiométrique. **(1,25 pt)**
- 3- $n_{\text{acide initial}} = 0,1 \text{ mol}$. $n_{\text{alcool initial}} = 1 \text{ mol}$ le mélange n'est pas stœchiométrique, l'alcool est primaire le % dépasse 67% **(1,25 pt)**
- 4- Travaillant dans les mêmes conditions K_c reste la même, le rendement reste le même. **(1,25 pt)**