



**Concours entrée 2008-2009**

**CHIMIE**

**Durée: 1 heure**

*L'usage d'une Calculatrice non Programmable est autorisé.*

**Premier exercice (6points) Identification d'un Ester**

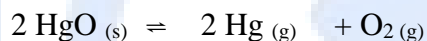
Un ester E de formule moléculaire  $C_6H_{12}O_2$  dérive d'un alcool A et d'un acide B.

B est obtenu à partir de A. La chaîne carbonée de A est ouverte et saturée.

- 1- Identifier A, B et E.
- 2- Ecrire l'équation de la réaction permettant de passer de A à B.
- 3- Ecrire l'équation de la réaction donnant E à partir de A et B.
- 4- Durant le passage de A à B, il peut se former un composé organique C. Proposer un test justifiant la transformation totale de A en B

**Deuxième exercice (7 points) Etude d'un équilibre chimique hétérogène**

L'oxyde de mercure II se décompose à chaud selon l'équation:



Le but de cet exercice est d'étudier cet équilibre hétérogène à la température de 450 °C.

**Donnée:**

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ :  $M(\text{HgO}) = 216,6$
- Constante des gaz parfaits:  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

**1-Etude de l'équilibre dans un récipient vide**

Dans un récipient de capacité 1L que l'on considère invariable avec la température, on introduit, après avoir fait le vide, à 25 °C, une masse  $m$  d'oxyde mercurique HgO pur.

On porte le récipient à une température constant  $t = 450 \text{ °C}$  supérieure à la température d'ébullition du mercure, on laisse l'équilibre s'établir (la réaction est très lente) et on mesure la pression totale ( $P_{\text{eq}}$ ) à l'équilibre, elle a pour valeur  $P_{\text{eq}} = 3,9 \text{ bar}$ .

Soit  $x$  la pression de  $\text{O}_2$  à l'équilibre.

- 1.1- Calculer la pression du dioxygène  $x$ .
- 1.2- Donner, en fonction de  $x$  la constante d'équilibre  $K_p$ . Calculer  $K_p$
- 1.3-Calculer la valeur minimale  $m_0$  qu'il faut introduire dans le récipient afin que l'équilibre soit établie.



## 2- Etude de l'équilibre en présence de dioxygène.

On modifie l'expérience précédente de la manière suivante:

Après avoir fait le vide, on introduit l'oxyde mercurique à 25°C, puis on introduit de dioxygène en quantité telle que sa pression soit de 0,385 bar à 25°C. Le récipient est alors fermé et porté à 450 °C.

2.1- Préciser l'effet de cette modification sur la position de l'équilibre.

2.2- Etablir l'expression permettant de calculer la nouvelle pression totale obtenue en fonction de la pression de Hg à l'équilibre.

2.3-Vérifier que la valeur de cette pression est  $P = 3,935$  bar.

## Troisième exercice (7 points) Solution tampon

Le but de cet exercice est de préparer une solution de pH connu.

### Donnée:

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
pKa	0	4,8	14

On dispose des deux solutions suivantes:

-Solution  $S_1$  d'éthanoate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

-Solution  $S_2$  d'acide hydrochlorique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

et de la verrerie nécessaire pour effectuer des mesures précises.

On tend à préparer deux solutions tampon:

- La solution A, de  $\text{pH}_A = 5,1$  en versant un volume  $V_1$  de  $S_1$  dans un volume  $V_2$  de  $S_2$ .
- La solution B, de  $\text{pH}_B = 4,5$  en versant un volume  $V_2'$  de  $S_2$  dans un volume  $V_1'$  de  $S_1$ .
- 

1-Montrer que dans chaque cas on a la relation suivante :

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1'}{V_2'} = \frac{C_2}{C_1} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{pKa})})$$

2-Calculer le volume  $V_1$  de  $S_1$  qu'il faut verser dans un volume  $V_2$  de  $S_2$  pour obtenir 100 mL de A et le volume  $V_2'$  de  $S_2$  qu'il faut verser dans un volume  $V_1'$  de  $S_1$  Pour obtenir 250 mL de B.

3-On prépare une solution tampon de  $\text{pH} = 4,8$  en mélangeant un volume  $x$  de  $S_1$  et un volume  $y$  de  $S_2$ . Trouver la relation entre  $x$  et  $y$  dans les deux cas suivants:

3.1- on verse  $S_2$  dans  $S_1$

3.2- on verse  $S_1$  dans  $S_2$



**Concours entrée 2008-2009**

**Durée: 1 heure**

**Solution de CHIMIE**

**Premier exercice (6 points)**  
**Identification d'un Ester**

N°	Répondre attendue	Note
1	L'acide provenant de l'oxydation ménagée de l'alcool, l'alcool est donc primaire. L'acide et l'alcool renferment dans leurs molécules le même nombre d'atomes de carbone. L'ester est formé à partir de A et de B et possédant dans sa molécule 6 atomes de carbone, chacune des molécules A et B renferme 3 atomes de carbone. A est le propan-1-ol de formule semi développée $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ . B est acide propénoïque de formule semi développée $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	<b>3</b>
2	Il s'agit d'une oxydation ménagée, l'équation est alors: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ .	<b>1</b>
3	C'est une esterification: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	<b>1</b>
4	Le corps organique qui peut être formé est le propanal. Si la réaction est totale on n'a pas le composé C. le test est négatif avec le DNPH	<b>1</b>



**Deuxième exercice (7 points)**  
**Etude d'un équilibre chimique hétérogène**

N°	Répondre attendue	Note															
1.1	La pression totale à l'équilibre est: $P_{eq} = P_{O_2} + P_{Hg} = x + 2x = 3x = 3.9$ . On tire: $x = 1.3$ bar.	1															
1.2	$K_p = P_{O_2} \times (P_{Hg})^2 = x \times (2x)^2 = 4x^3 = 8.79$ .	1															
1.3	Pour que l'équilibre soit établi, il faut avoir dans le réactionnel tous les constituants du système. $n_0 = m_0/M_{HgO} \geq n_{O_2 (eq)} = \frac{P(O_2)V}{RT} = \frac{1,3 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^{-3}}{8.314(273+ 450)} = 0.0216 \text{ mol.}$ La valeur minimale de la masse est : $m_0 = 0.0216 \times 216,6 \times 2 = 9.36 \text{ g}$ .	1,5															
2.1	On introduit initialement du dioxygène et de l'oxyde mercurique. Pour atteindre la valeur $K_p$ , il faut qu'un peu moins de HgO se dissocie.	0,5															
2.2	<table border="1"><thead><tr><th></th><th>2HgO(s)</th><th>2Hg(g)</th><th>O<sub>2</sub>(g)</th><th>P<sub>totale</sub></th></tr></thead><tbody><tr><td>Etat initial</td><td>---</td><td>0</td><td>0.385</td><td>0.385</td></tr><tr><td>Etat équilibre</td><td>---</td><td>Y</td><td><math>\frac{y}{2} + 0.385</math></td><td><math>\frac{3y}{2} + 0.385</math></td></tr></tbody></table>		2HgO(s)	2Hg(g)	O <sub>2</sub> (g)	P <sub>totale</sub>	Etat initial	---	0	0.385	0.385	Etat équilibre	---	Y	$\frac{y}{2} + 0.385$	$\frac{3y}{2} + 0.385$	2
	2HgO(s)	2Hg(g)	O <sub>2</sub> (g)	P <sub>totale</sub>													
Etat initial	---	0	0.385	0.385													
Etat équilibre	---	Y	$\frac{y}{2} + 0.385$	$\frac{3y}{2} + 0.385$													
2.3	$K_p = (y)^2(\frac{y}{2} + 0.385) = 8.79$ . Avec $P = 3.935$ bar on tire que: $y = 2.367$ et $K_p = 8.78$ . La valeur 3.935 is vérifiée.	1															



Troisième exercice (7 points)

Solution tampon

N°	Répondre attendue	Note															
1	<p>En mélangeant les deux solutions <math>S_1</math> et <math>S_2</math> ou <math>S'_1</math> et <math>S'_2</math> une réaction va avoir lieu d'équation:</p> $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Dont <math>K_r = 10^{4.8} &gt; 10^4</math> la réaction est totale.</p> <p>Pour avoir une solution tampon, il faut que les deux espèces <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> et <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> coexistent dans des proportions voisines l'une de l'autre et que Les ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> réagissent totalement.</p> <p><math>\text{pH} = \text{pKa} + \log[\text{base}]/[\text{acide}]</math> on tire <math>[\text{base}]/[\text{acide}] = 10^{\text{pH}-\text{pKa}} = 10^{0.3} = 2</math> en ajoutant <math>S_1</math> sur <math>S_2</math> tout <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> se transforme en <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> et il faut ajouter en plus <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> tel que:</p> <table><tr><td></td><td><math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math></td><td><math>\text{H}_3\text{O}^+</math></td><td><math>\text{CH}_3\text{COOH}</math></td><td><math>\text{H}_2\text{O}</math></td></tr><tr><td>Etat initial</td><td><math>C_1V_1</math></td><td><math>C_2V_2</math></td><td>0</td><td>Bcp</td></tr><tr><td>Etat équilibre</td><td><math>C_1V_1 - C_2V_2</math></td><td>0</td><td><math>C_2V_2</math></td><td>Bcp</td></tr></table> <p><math>\{C_1V_1 - C_2V_2\} / C_2V_2 = 10^{\text{pH}-\text{pKa}}</math> On tire <math>\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} (1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}})</math>.</p>		$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$	Etat initial	$C_1V_1$	$C_2V_2$	0	Bcp	Etat équilibre	$C_1V_1 - C_2V_2$	0	$C_2V_2$	Bcp	4
	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{H}_2\text{O}$													
Etat initial	$C_1V_1$	$C_2V_2$	0	Bcp													
Etat équilibre	$C_1V_1 - C_2V_2$	0	$C_2V_2$	Bcp													
2	<p>Dans le premier cas: <math>V_1 + V_2 = 100 \text{ mL}</math>; <math>\frac{V_1}{V_2} = \frac{0,05}{0,02} (1 + 10^{5,1-4,8})</math>; <math>V_1 = 88,24 \text{ mL}</math> et <math>V_2 = 11,76 \text{ mL}</math> Dans le deuxième cas: <math>V'_1 = 197,36 \text{ mL}</math> et <math>V'_2 = 52.64 \text{ mL}</math>.</p>	2															
3	<p>On peut appliquer dans les deux cas la relation :</p> $\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_2}{C_1} (1 + 10^{\text{pH}-\text{pKa}})$ <p>On tire : <math>\frac{x}{y} = \frac{0,05}{0,02} (1 + 10^0) = 5</math> Ou bien :</p> <p>dans les cas où on ajoute <math>S_2</math> à la base <math>S_1</math> ça correspond à la demi-équivalence. <math>n\text{CH}_3\text{COO}^- = 2n \text{H}_3\text{O}^+</math> <math>0.02x = 2.005</math> on tire <math>\frac{x}{y} = 2.5</math></p> <p>dans les cas où on ajoute la base <math>S'_1</math> à l'acide <math>S'_2</math> ça correspond à un nombre de mole <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> double du nombre de mole de <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> <math>n\text{CH}_3\text{COO}^- = 2n \text{H}_3\text{O}^+</math> on tire : <math>\frac{x}{y} = 5</math>.</p>	1															

**UNIVERSITE LIBANAISE**  
**FACULTE DE GENIE**



الجامعة اللبنانية  
كلية الهندسة

