

Concours d'entrée 2001-2002 Chimie Durée : 1 heure

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Traiter les deux questions suivantes

#### I. Dosage de l'acide ascorbique dans un comprimé de vitamine C

Le but de cette étude est de déterminer, par dosage, la masse d'acide ascorbique,  $C_6H_8O_6$  (agissant comme monoacide), présente dans un comprimé de vitamine C.

Pour cela, on dissout un comprimé dans 100 mL d'eau distillée et l'on dose ces 100 mL de solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,32 mol.L<sup>-1</sup>.

Les résultats des mesures pH-métriques sont donnés dans le tableau suivant, ou V<sub>b</sub> est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé.

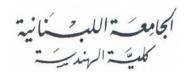
V <sub>b</sub> (mL)	0	1	3	4	5	6	7	8
pН	3,0	3,3	3,8	4,0	4,2	4,4	4,7	5,1

V <sub>b</sub> (mL)	8,5	9	9,5	10	11	13	15
pН	5,6	9,6	10,2	10,5	10,8	11,0	11,2

- 1-Tracer, sur un papier millimétré, le graphe qui représente la variation du pH en fonction de  $V_b$ , pH =  $f(V_b)$ . Prendre les échelles : abscisse 1 cm = 1 mL, ordonnée 1 cm = 1 unité pH.
- 2- Déterminer graphiquement les coordonnées du point de l'équivalence (E)
- 3- Ecrire l'équation chimique de la réaction de l'acide ascorbique avec l'hydroxyde de sodium
- 4- Déterminer la masse (en milligramme) d'acide ascorbique contenu dans un comprimé. Ce résultat est-il compatible avec l'indication (500) du fabricant « vitamine C 500 » ?

Donnée:  $M_{\text{(acide ascorbique)}} = 176 \text{ g.mol}^{-1}$  (18 points)

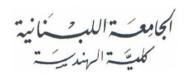




- **II-** La combustion complète de 2,9g d'un composé organique (A), de formule C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O, donne 2,7g d'eau et 6,6g de dioxyde de carbone.
  - 1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.
  - **2-** Le composé (A) donne un solide cristallin blanc avec le bisulfite de sodium et un précipité jaune avec la DNPH. Identifier le groupe fonctionnel de (A) et écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A).
  - **3-** Le composé (A) donne à chaud, avec la liqueur de Fehling, un précipité rouge brique. Identifier (A).
  - **4-** L'hydrogénation catalytique de (A) donne un composé (B), d'autre part, l'oxydation ménagée de (A) donne un composé (C). Identifier (B) et (C) et écrire les deux équations des deux réactions donnant (B) et (C) à partir de (A).
  - 5- On réalise un mélange de 20mL de (B) et 18,5 g de (C) additionné de 5mL d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est maintenu à une température de 60 °C pendant quelques jours. L'expérience montre que l'équilibre est atteint lorsque les 2/3 du réactif limitant ont réagi.
    - a- Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu et donner le nom systématique du produit organique (E) obtenu.
    - b- Préciser le rôle de l'acide sulfurique.
    - c- Calculer, en moles, la composition des constituants organiques de l'équilibre. La masse volumique du composé (B) est 0,8 g. mL<sup>-1</sup>
    - d- Proposer un moyen permettant d'augmenter le rendement de cette réaction.

On donne en g.mol<sup>-1</sup>:  $M_{(H)} = 1$ ;  $M_{(C)} = 12$ ;  $M_{(O)} = 16$  (22 points)



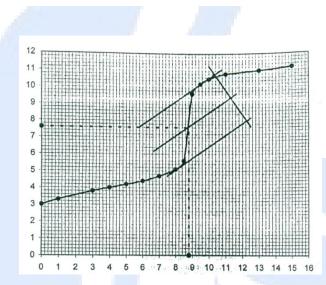


Concours d'entrée 2001-2002

**Solution de Chimie** 

Durée : 1 heure

l-



- 2- Le point d'équivalence (E) est donné par la méthode des tangentes, d'après le graphique les coordonnées de (E) sont : abscisse : V<sub>b</sub> = 8,8 mL et ordonnée : PH = 7,6
- 3- Equation chimique : NaOH est une base forte. Le pH de la solution, à l'équivalence, est légèrement basique ; L'acide ascorbique,  $C_6H_8O_6$  est un acide faible.

La réaction chimique est totale et elle est donnée par :

$$C_6H_8O_6 + HO^- \longrightarrow C_6H_7O_6^- + H_2O$$

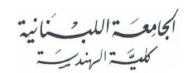
- 4- Masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé ; discuter : L'acide ascorbique est monoacide, l'hydroxyde de sodium est monobase.
  - Masse d'acide ascorbique : A l'équivalence on a :  $C_aV_a = C_bV_b$  ;  $n_a = C_aV_a$  est le nombre de moles d'acides dissoutes.  $n_b = C_bV_b$  est le nombre de moles de base.

$$n_a = n_b = C_b V_b = 0.32 \text{ x } 8.8 \text{ x} 10^{-3} = 2.816 \text{ x} 10^{-3} \text{ mol.}$$

*m* : masse de l'acide ascorbique dissoute est:

$$m = n_a . M \text{ (acide)} = 2,816 \text{ x} 10^{-3} \text{ x } 176 = 495.10^{-3} \text{ g}.$$





- Discussion:

Le résultat est compatible avec l'indication du fabricant. 500 mg ≈495 mg, la différence 5 mg est due à l'erreur de mesure.

II- 1) Formule moléculaire de (A) est  $C_3H_6O$ .

$$M(C_xH_yO) = (12 x + y + 16) \text{ g mol}^{-1}, M(CO_2) = 44 \text{ g mol}^{-1} \text{ et } M(H_2O) = 18 \text{ g mol}^{-1}$$

L'équation de combustion du compose (A) s'écrit :

$$C_x H_y O + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{1}{2}\right) O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2 O$$

$$(12x + y + 16)g \rightarrow x44y \qquad \frac{y}{2}.18g$$

$$2.9 \rightarrow 6.6g \qquad 2.7g$$

D'après la loi de proportions définies on peut écrire:

$$\frac{12x + y + 16}{2,9} = \frac{44x}{6,6} = \frac{\frac{y}{2} \times 18}{2,7}$$
 d'où  $x = 3$  et  $y = 6$ 

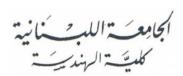
Par suite la formule moléculaire sera  $C_3H_6O$ 

- 2) Identification du groupe fonctionnel de (A) et formules semi-développées des isomères de (A)
  - Identification du groupe fonctionnel de (A) :
    Composé (A) + bisulfite de sodium → solide blanc

(A) renferme le groupement carbonyle 
$$C = O$$

(A) renferme le groupement carbonyle C = O





- Formules semi-développées des isomères de (A) : (A) réagit à la fois avec le bisulfite de sodium et avec le DNPH :
  - (A) peut être aldéhyde ou cétone. Les isomères possibles de (A) sont :

$$CH_3 - C - CH_3$$
 Cétone : propanone  $O$ 

- 3) Identification de (A):
- (A) + Liqueur de Fehling *chaleur* précipité rouge brique

Cétone + Liqueur de Fehling \_\_\_\_\_\_ pas de réaction

Aldéhyde + Liqueur de Fehling \_\_\_\_\_\_\_ il y a réaction

Ainsi (A) est un aldéhyde  $C_2H_5 - C - H$  propanal

4) Equations des réactions donnant (B) et (C) à partir de (A) :

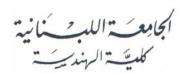
$$A + H_2$$
 chaleur B

- (A) Par oxydation ménagée  $\longrightarrow$  C
- (A) est un aldéhyde (question 3)

L'hydrogénation d'un aldéhyde conduit à un alcool primaire, donc (B) est un alcool primaire

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> – CH<sub>2</sub>OH le propan -1-ol





$$\begin{array}{ccc} C_2H_5-C & -H+H_2 & \xrightarrow{\quad N_i \quad} & C_2H_5-CH_2OH & (B) \\ & & & \\ O & & \end{array}$$

L'oxydation ménagée d'un aldéhyde conduit à un acide carboxylique.

- 5) a- Equation de réaction entre le propan-1-ol (B) et l'acide propanoïque (C) et nom du produit organique (E) :
  - Equation de réaction :  $C_3H_7OH + C_2H_5COOH = C_2H_5 COOC_3H_7 + H_2O$

La réaction entre (B) et (C) est une estérification.

Le produit organique (E) est le propanate de propyle

b-Rôle de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique concentré joue le rôle de catalyseur en favorisant la réaction d'esterication. L'acide sulfurique permet d'atteindre l'équilibre en moins de temps.

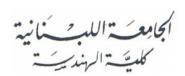
c- Composition en moles des composés organiques à l'équilibre :

$$M(C_2H_5COOH) = 74 \text{ g } mol^{-1}, \quad m = 18,5 \text{ g}, \quad n = \frac{m}{M} = \frac{18,5}{74} = 0,25 mol$$

$$M(C_3H_7OH) = 60 \text{ g } mot^{-1}, \ \rho = 0.8 \text{ Kg.L}^{-1}; \ V = 20 \ mL$$

$$\rho = \frac{m}{M}$$
 et m =  $\rho$  x V = 0,8 x 20 = 16g





Donc, le nombre initial de moles de (B) est :  $n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{16}{60} = 0,266 mol$ 

$$\frac{n_{(Acide)}}{1} = \frac{0,256}{1}et\frac{n_{(Alcool)}}{1} = \frac{0,266}{1}$$

L'acide est le réactif limitant si la réaction est totale. L'équilibre est atteint lorsque les

2/3 du réactif limitant ont réagi n acide ayant réagi = n ester formé.

*n* acide ayant réagi = 
$$0.25 \times \frac{2}{3} = 0.166 mol$$

- n ester formé = 0,166mol
- n acide restant = 0,25 0,166 = 0,083 mol
- n alcool restant =  $0.266 0.166 = 0.1 \ mol$
- d) Pour augmenter le rendement de la réaction on peut éliminer l'eau au fur et à mesure qu'elle se forme.