



Concours d'entrée 2005-2006

Chimie

Durée : 1 heure

Traiter les deux exercices suivants

Premier exercice (10 points)
Acide fort et acide faible

On considère les deux solutions suivantes :

- Une solution aqueuse saturée (S_1) d'acide benzoïque C_6H_5COOH .
- Une solution aqueuse (S_2) d'acide nitrique HNO_3 , de concentration molaire $C_2 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de chaque solution est égal à 3.

Données :

- Solubilité de l'acide benzoïque dans l'eau : $s = 2,4 \text{ g. L}^{-1}$.
- Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Zone de virage du bleu de bromothymol : jaune 6 vert 7,6 bleu.
- La température des solutions aqueuses considérées est 25°C .

- 1- Calculer la concentration molaire C_1 de la solution saturée (S_1).
- 2- Montrer que l'acide nitrique est fort et que l'acide benzoïque est faible.
- 3- Ecrire l'équation de la réaction de chacun de ces deux acides avec l'eau.
- 4- Calculer le coefficient d'ionisation de l'acide benzoïque dans cette solution.
- 5- Montrer que le pK_a du couple acide benzoïque/ion benzoate $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$ est égal à 4,26.
- 6- Calculer le volume V_2 de la solution d'acide nitrique (S_2) qu'il faut ajouter à un volume $V_3 = 50 \text{ mL}$ d'une solution de benzoate de sodium C_6H_5COONa de concentration $C_3 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour avoir une solution tampon de $pH = 4,26$.

Le benzoate de sodium est totalement soluble dans l'eau.

Deuxième exercice (10 points)
Identification d'un composé organique

La formule moléculaire d'un composé organique (A), à chaîne carbonée saturée et acyclique (ouverte), est C_4H_8O .

- 1- Ecrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A).
- 2- Décrire un test permettant d'identifier le groupement fonctionnel caractérisant ces isomères.



- 3- L'oxydation ménagée du composé (A) par une solution de dichromate de potassium acidifiée par l'acide sulfurique conduit à un composé (B). Un extrait de (B) jaunit le bleu de bromothymol. En déduire le (s) nom (s) systématique (s) d'isomère (des isomères) mis en jeux.
- 4- Le composé (B) réagit avec SOCl_2 en donnant un composé organique (C) à chaîne carbonée ramifiée. Déduire la formule de (A). Ecrire les formules semi-développées de (B) et (C) et donner le nom systématique de chacun d'eux.
- 5- L'hydrogénation de (A) donne un composé (D). Ecrire la formule semi-développée de (D) et donner son nom systématique.
- 6- Ecrire l'équation de la réaction entre (C) et (D).



Concours d'entrée 2005 –2006

Solution de Chimie

Durée : 1 heure

Premier exercice (10 points)
Acide fort et acide faible

1- La concentration molaire de la solution saturée (S₁) est donnée par :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2,4}{122} = 0,01967 \text{ mol}$$

$$C_1 = \frac{n_1}{V} = \frac{0,01967}{1} = 0,01967 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[C_6H_5COOH] = 0,01967 \text{ mol.L}^{-1}$$

2- HNO₃ est un acide fort?

$$* S_2 : C_2 = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \text{ pH} = 3$$

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3}, [H_3O^+] = [HNO_3] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ainsi l'acide nitrique est un acide fort.

$$*[C_6H_5COOH] \text{ est un acide faible ? } \text{pH} = 3$$

$$C_1 = 0,01967 \text{ mol.L}^{-1}, \text{ il faut que } C_1 > [H_3O^+]$$

$$\text{pH} = 3 \text{ d'où } [H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ ou } 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_1 = [C_6H_5COOH] = 0,01967 \text{ mol.L}^{-1} > [H_3O^+]$$

Ainsi l'acide benzoïque est un acide faible.

3- L'équation de la réaction de l'acide nitrique avec l'eau est : $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

L'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est : $C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_6H_5COO^-$

4- On dresse le tableau qui représente l'état du système :

	$[C_6H_5COOH]$	$[H_3O^+]$	$[C_6H_5COO^-]$
Etat initial	$C_1 = 1,96 \cdot 10^{-2}$	0	0
Etat final	$C_1 (1-\alpha)$	$C_1 \alpha$	$C_1 \alpha$



$$[H_3O^+] = C_1 \alpha \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_1} = \frac{10^{-3}}{0,0196} \approx 0,05. \quad \alpha = 0,05$$

$$5- [C_6H_5COOH] = C_1 (1-\alpha) = 0,01967 (1 - 0,05) = 0,01867$$

$$[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0,01867} = 5,356 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Et } pK_a = -\log K_a = 4,26$$

6- Pour avoir une solution tampon, $pH = pK_a = 4,26$

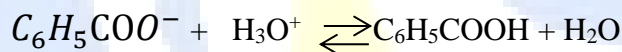
$$\text{A la demi-équivalence } C_a V_a = \frac{C_b V_b}{2}$$

HNO_3 et C_6H_5COONa sont complètement solubles dans l'eau

$C_a V_a$ nombre de moles de HNO_3 ou (H_3O^+)

$C_b V_b$ nombre de moles de C_6H_5COONa ou $(C_6H_5COO^-)$

$C_b V_b$ doit être plus grand que $C_a V_a$ pour qu'à la fin de la réaction il reste du $C_6H_5COO^-$ dans la solution.



$$\text{Etat initial} \quad C_b V_b \quad C_a V_a \quad 0$$

$$\text{Etat final} \quad C_b V_b - C_a V_a \quad 0 \quad C_a V_a$$

Le pH de la solution finale s'écrit :

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} \quad \text{Or,} \quad pH = pK_a$$

$$\text{On en déduit que } \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 0$$



$$\text{Et } [C_6H_3COO^-] = [C_6H_5COOH]$$

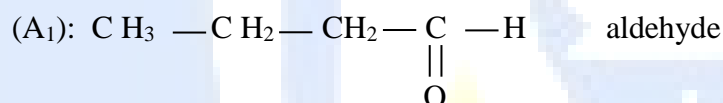
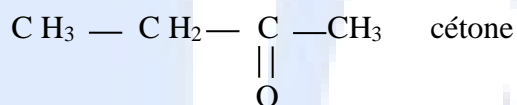
$$C_b V_b - C_a V_a = C_a V_a \text{ et } C_a V_a = \frac{C_b V_b}{2}$$

$$C_2 V_2 = \frac{1}{2} C_3 V_3 \text{ et } V_2 = \frac{C_3 V_3}{2 C_2} = \frac{8 \times 10^{-3} \times 50}{2 \times 10^{-3}} = 200 \text{ mL}$$

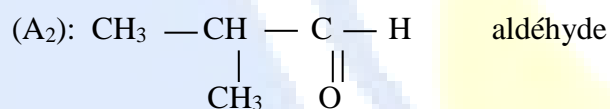
Deuxième exercice (10 points)
Identification d'un composé organique

1- Formules semi-développées de (A) C_4H_8O et isomères :

La chaîne carbonée de (A) est saturée et acyclique, les isomères possibles sont donc :



ou



2- Identification :

C_4H_8O + réactif de Schiff \rightarrow coloration rose : (A) est un aldéhyde

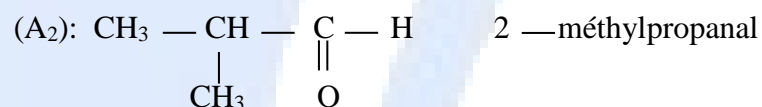
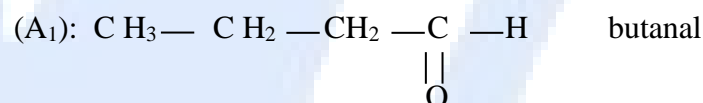
C_4H_8O + réactif de Schiff \rightarrow reste incolore : (A) est une cétone



3- (A) Par oxydation ménagée \rightarrow (B)

(B) + bleu de Bromothymol \rightarrow couleur jaune

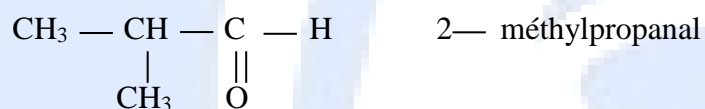
(B) est un acide et par suite (A) est un aldéhyde



- Formule de (A) est donc le de formule :

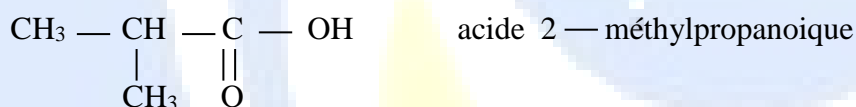
(B) acide + $\text{SOCl}_2 \rightarrow$ composé à chaine ramifiée (C)

(B) dérive d'un aldéhyde à chaine ramifiée

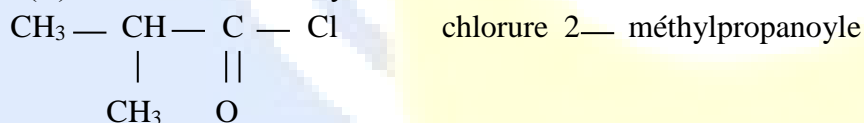


- Formules semi-développées

(B) est un acide à chaine ramifiée



(C) est un chlorure d'acyle



4- L'hydrogénation de (A) conduit à la formation de l'alcool primaire (D) ayant la même chaine carbonée de formule $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} - \text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2\text{OH}$ 2 méthylpropan -1-ol





5- L'équation de la réaction entre (C) et (D) est :

