



Concours d'entrée 2006-2007

CHIMIE

Durée: 1 heure

Premier exercice

Identification et synthèse d'un ester

L'hydrolyse d'un ester (E) donne un acide (A) de formule $R - COOH$ et un alcool (B) de formule $R' - OH$.

Données :

- R et R' sont deux groupes alkyles.
- Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: $M_{(H)} = 1$; $M_{(C)} = 12$; $M_{(O)} = 16$; $M_{(R' - OH)} = 60$.

I- Détermination de la formule de (E)

- 1- Écrire la formule de (E) en fonction de R et R'.
- 2- Démontrer que la formule de (E) est de la forme $C_xH_{2x}O_2$.
- 3- Déterminer la formule moléculaire de (E) sachant que le pourcentage massique d'oxygène dans ce composé est 31,37 %.
- 4- Déterminer la formule moléculaire de (B), écrire sa formule semi-développée et donner son nom, sachant qu'il est un alcool primaire.
- 5- Dédurre la formule moléculaire de (A).
- 6- Écrire la formule semi-développée de (E) et donner son nom.

II- Une réaction de synthèse de (E)

On réalise un mélange de 1 mol de (A) et 2 mol de (B). Un équilibre homogène s'établit lorsqu'on maintient ce mélange à une température constante de 100 °C.

- 1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification.
- 2- Donner deux caractéristiques de cette réaction.
- 3- Déterminer la composition, en moles, du mélange à l'équilibre sachant que la constante d'équilibre $K_c = 4$.

Deuxième exercice

Évolution du pH au cours d'un dosage

On verse progressivement à l'aide d'une burette, un volume V_B d'une solution de soude ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_B = 1 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ dans un volume $V_A = 20 mL$ de solution d'acide éthanoïque, CH_3COOH , de concentration $C_A = 1,2 \times 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$.

Données : $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,80$; $pK_A(H_2O/HO^-) = 14,0$



I- Étude de l'équivalence

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer le volume de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
- 3- Préciser la nature acido-basique du milieu à l'équivalence.

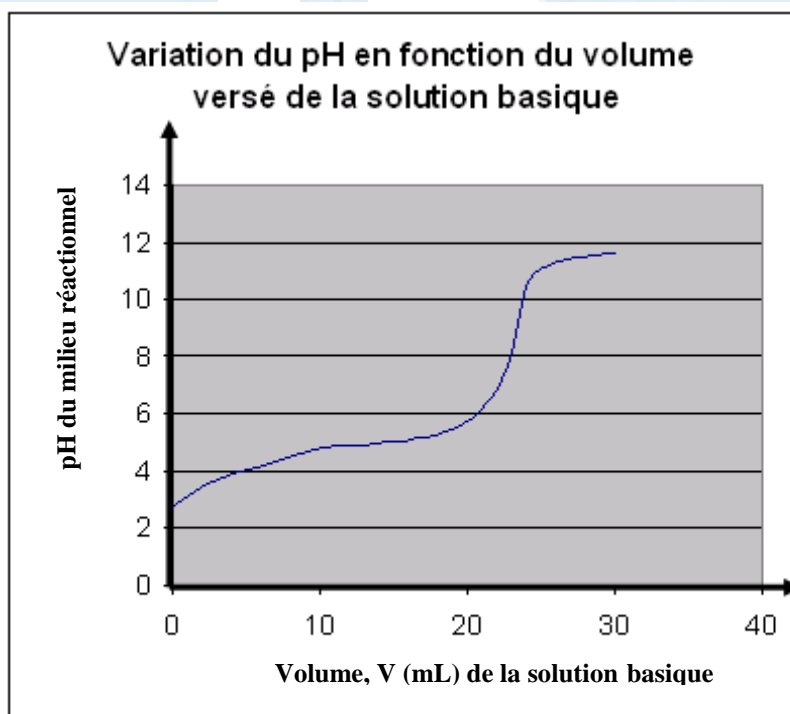
II- Évolution du pH au cours du dosage

- 1- Démontrer qu'avant l'équivalence le pH est déterminé par la relation :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{V_B}{V_{BE} - V_B} \quad \text{et qu'après l'équivalence il est donné par la relation :}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{C_B (V_B - V_{BE})}{V_A + V_B}.$$

- 2- Les résultats expérimentaux ont permis de tracer la courbe suivante :



En utilisant la courbe :

- a) déterminer la concentration de la solution d'acide éthanóïque et comparer la valeur trouvée avec celle indiquée au début de l'exercice ;
- b) vérifier la valeur du $\text{pK}_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$.



Premier exercice
Identification et synthèse d'un ester

I- Détermination de la formule de (E)

1- $R - \text{COOH}$ acide ; $R' - \text{OH}$ alcool

$R - \text{COOR}'$ c'est la formule de l'ester résultant, ester (E)

2- R et R' sont deux radicaux alkyls

Formule de R : $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ Formule de R' : $\text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1}$

La formule de (E) est alors $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{COOC}_{n'}\text{H}_{2n'+1}$

$x = n + n' + 1$ et $2x = 2n + 1 + 2n' + 1 = 2(n + n' + 1)$ d'où la formule : $\text{C}_x\text{H}_{2x} \text{O}_2$

3- $M_E (12x + 2x + 32) \text{ g.mol}^{-1}$

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

$$\frac{12x}{m_C} = \frac{2x}{m_H} = \frac{2 \times 16}{31,37} = \frac{12x + 2x + 32}{100} \text{ on en tire que } x = 5 \text{ par suite la formule moléculaire}$$

de (E) est $\text{C}_5\text{H}_{10} \text{O}_2$

4- $M(B) = 60 \text{ g.mol}^{-1}$

$M' = 14n' + 18 = 60 \Rightarrow n' = 3$. Donc, la formule moléculaire de (B) est $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$

$-\text{CH}_2\text{OH}$ caractérise tout alcool primaire:

La formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$: propane -1 - ol

5- L'ester (E) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_{n'}\text{H}_{2n'+1} \Rightarrow$ de l'alcool (B)



$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$

de l'acide (A)

$\text{C}_x\text{H}_{2x} \text{O}_2$: $x = 5 = n + n' + 1$, d'après la formule de l'alcool (B)

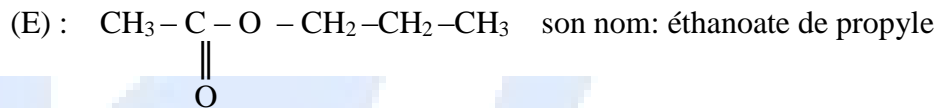
$n' = 3$

$x = 5 = n + 3 + 1$ donne $n = 1$

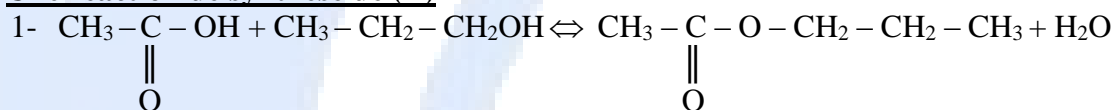
la formule moléculaire de (A) est CH_3COOH



- 6- $n = 1$ et $n' = 3$ d'après la formule semi-développée de (E) dans 5
on remplace n par 1 et n' par 3



II- Une réaction de synthèse de (E)



- 2- * Partielle
* Athermique

- 3- Soit x le nombre de moles de (A) ayant réagi.

	(A): CH_3COOH	(B): $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	(E): $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	(A): H_2O
Etat initial (mol)	1	2	0	0
Etat final (mol)	$1-x$	$2-x$	x	x
[]	$1-x / v$	$2-x / v$	x / V	x / V

V_L volume du mélange réactionnel

Or, $K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \times [\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]}$

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{1-x}{V} \times \frac{2-x}{V}} = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = 4 \quad \text{ce qui donne}$$

$$x^2 = 4(1-x)(2-x) = 4(x^2 - 3x + 2), \text{ soit } 3x^2 - 12x + 8 = 0$$

$$\Delta' = 36 - 24 = 12,$$

$$x = \frac{6 + \sqrt{2}}{3} = 3,5 > 1 \text{ donc à rejeter car le nombre de moles de (A) devient négatif, ou,}$$

$$x = \frac{6 - \sqrt{2}}{3} = 0,85$$

Donc, la composition du mélange à l'équilibre est :

(A) : $1 - x = 0,15$ mol, (B) : $2 - x = 1,15$ mol et (E) : $x = 0,85$ mol et eau $x = 0,85$ mol



Deuxième exercice Évolution du pH au cours d'un dosage

I- Étude de l'équivalence

- 1- $pK_A (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_A (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$
Vue la différence du pK_A , la réaction qui va se produire entre l'acide le plus fort du mélange (CH_3COOH) et la base la plus forte (HO^-) est presque totale.
$$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$$
- 2- A l'équivalence : $C_A V_A = C_B V_B$ d'où
$$V_{BE} = \frac{C_A V_A}{C_B} = \frac{1,2 \times 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 24 \cdot 10^{-3} \text{ L}, \text{ donc } V_{BE} = 24 \text{ mL}$$
- 3- Au point d'équivalence (E), les réactifs HO^- et CH_3COOH ont disparu car la réaction est presque totale. La solution renferme CH_3COONa à l'état ionique
$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$$

 CH_3COO^- est une base faible.
 Na^+ ion neutre, la solution à l'équivalence a une nature basique.

II- Évolution du pH au cours du dosage

1) $\text{pH} = 4,8 + \log \frac{V_B}{V_{BE} - V_B}$

	CH_3COOH	OH^-	CH_3COO^-	H_2O
Quantités mélangées	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	0
Quantités restante	$C_A V_A - C_B V_B$	0	$C_B V_B$	$C_B V_B$

V_B est le volume de soude versé $< V_{BE}$, donc le nombre de moles de HO^- introduits sera $C_B V_B$

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{\text{CH}_3\text{COO}^-}{\text{CH}_3\text{COOH}} = pK_A + \log \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B}$$

$$\text{pH} = pK_A + \log \frac{C_B V_B}{C_B V_{BE} - C_B V_B} = 4,8 + \log \frac{V_B}{V_{BE} - V_B}$$

- Après l'équivalence : $\text{pH} = 14 + \log \frac{C_B (C_B - C_{BE})}{V_A + V_B}$
- Après l'équivalence, il ne reste que CH_3COO^- et par suite le couple acide / base sera ($\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$) de l'eau. Le nombre de moles HO^- qui reste, sera
$$C_B V_B - C_A V_A = C_B V_B - C_B V_{BE} = C_B (V_B - V_{BE})$$

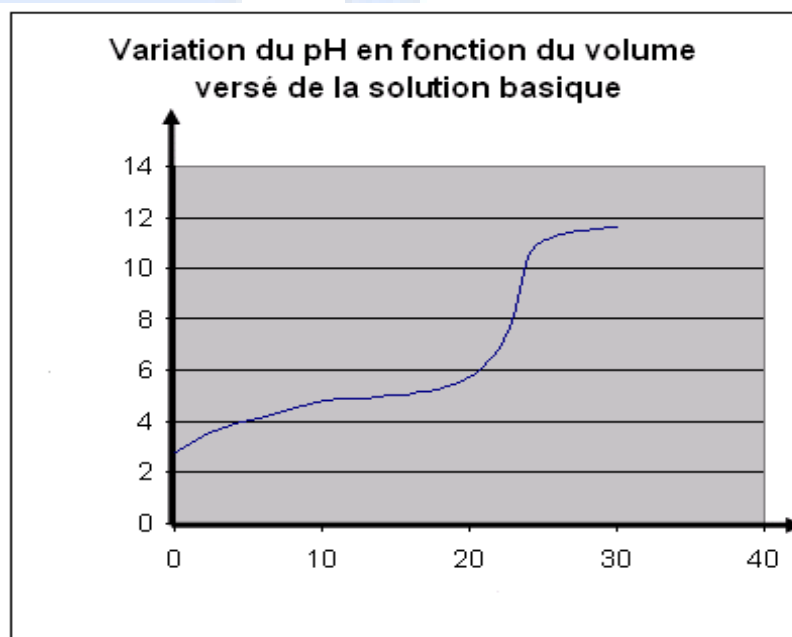


Le volume total est alors $V_A + V_B$

$$[HO^-] = \frac{C_B(V_B - V_{BE})}{V_A + V_B} \text{ et } [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log K_e + \log [HO^-] = 14 + \log \frac{C_B(V_B - V_{BE})}{V_A + V_B}$$

2)



a- Le point d'équivalence est déterminé graphiquement par la méthode de tangentes. Ainsi, d'après le graphe, on déduit que :

$$C_A = \frac{C_B V_{BE}}{V_A} = \frac{10^{-2} \times 24}{20} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La valeur obtenue expérimentalement est en accord avec la valeur donnée par hypothèse.

b- La valeur du pK_A n'est autre que la valeur du pH à la demi-équivalence, c'est-à-dire lorsque le volume versé est 12 mL. D'après le graphe $pK_A = 4,8$