



**Concours d'entrée 2010-2011**

**Chimie**

**Durée : 1 heure**  
**4 Juillet 2010**

**Premier exercice : L'ammoniac (12 pts)**

**Données**

- $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  : 9,2
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- Masse molaire du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  :  $M = 53,5 \text{ g.mol}^{-1}$

**1- L'ammoniac en solution aqueuse**

L'ammoniac en solution aqueuse agit comme base faible.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac,  $NH_3$ , avec l'eau ; exprimer la constante  $K_C$  de cet équilibre en fonction de la constante d'acidité  $K_a$  du couple considéré et du produit ionique de l'eau  $K_e$ .
- 1.2. Calculer le pH d'une solution d'ammoniac à  $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**2- Solution tampon ammoniacale**

- 2.1 Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau.
- 2.2 Calculer la valeur du rapport des concentrations  $[NH_3]/[NH_4^+]$  dans le mélange tampon lorsque le pH est égal à 10,0.
- 2.3 Déterminer la masse de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  à dissoudre, sans variation notable de volume, dans un litre de solution d'ammoniac à  $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$  pour réaliser une solution tampon de  $pH = 10,0$ .
- 2.4 La solution tampon ainsi préparée est utilisée pour réaliser un dosage à un pH contrôlé voisin de 10. Le bécher de dosage contient initialement 80,0 mL de la solution tampon précédente et la prise d'essai à doser. À l'équivalence, le volume total dans le bécher est de 100 mL. La quantité d'acide qui a réagi avec l'ammoniac est alors  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $H_3O^+$ .
  - 2.4.1 Écrire l'équation de la réaction des ions  $H_3O^+$  avec la solution tampon ; montrer qu'elle est pratiquement totale.
  - 2.4.2 Déterminer alors les concentrations en  $NH_3$  et en  $NH_4^+$  à l'équivalence du dosage.
  - 2.4.3 Calculer, à l'équivalence du dosage, la nouvelle valeur du pH. Commenter le résultat en faisant apparaître le rôle de la solution tampon.

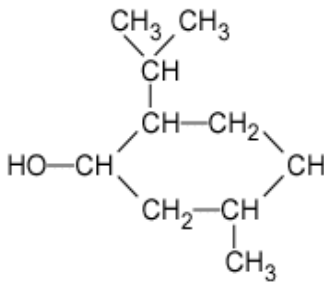
**Deuxième exercice : Cinétique de la réaction de synthèse de la menthe poivrée (8 pts)**

La menthe poivrée, calmante, digestive est bien connue pour ses bienfaits depuis des siècles. Utilisée en parfumerie, son huile essentielle contient un ester très odorant : l'éthanoate de menthyle que l'on peut synthétiser au laboratoire, à partir de menthol et d'un acide carboxylique.



### 1- Étude préliminaire

Le menthol qu'on notera R-OH a pour formule semi-développée :



1.1- Préciser la famille chimique à laquelle appartient le menthol et indiquer sa classe.

1.2- Écrire la formule semi-développée et donner le nom de l'acide carboxylique qui permet de synthétiser l'éthanoate de menthyle par réaction avec le menthol.

1.3- À l'aide des formules semi-développées (simplifiée pour le menthol), écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ester.

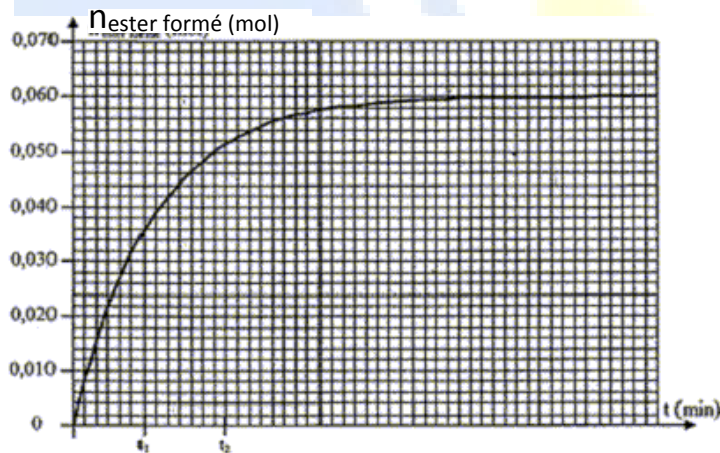
La constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de cette réaction, à  $70^{\circ}\text{C}$ , est égale à 2,3.

### 2-Synthèse de l'éthanoate de menthyle

#### Protocole expérimental de l'expérience n°1:

Afin de synthétiser l'éthanoate de menthyle, on introduit dans un erlenmeyer maintenu dans la glace :

0,10 mol d'acide carboxylique précédent, 0,10 mol de menthol, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On répartit de façon égale le mélange dans 10 tubes à essai dont chacun est surmonté d'un réfrigérant à air. On plonge simultanément les 10 tubes dans un bain marie thermostaté à  $70^{\circ}\text{C}$  et on déclenche le chronomètre. À intervalles de temps réguliers, on place un tube à essai dans un bain d'eau glacée et on dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) en présence d'un indicateur coloré approprié. Les résultats obtenus permettent de tracer la courbe d'évolution de la quantité de matière d'ester formée en fonction du temps ( $n_{\text{ester formé}} = f(t)$ ) :



2.1 Expliquer pourquoi il faut placer les tubes à essai dans la glace avant titrage.

2.2 Écrire, à l'aide des formules semi-développées, pour les espèces organiques, l'équation de la réaction associée au titrage de l'acide carboxylique par la solution d'hydroxyde de sodium.



### 3- Exploitation des résultats

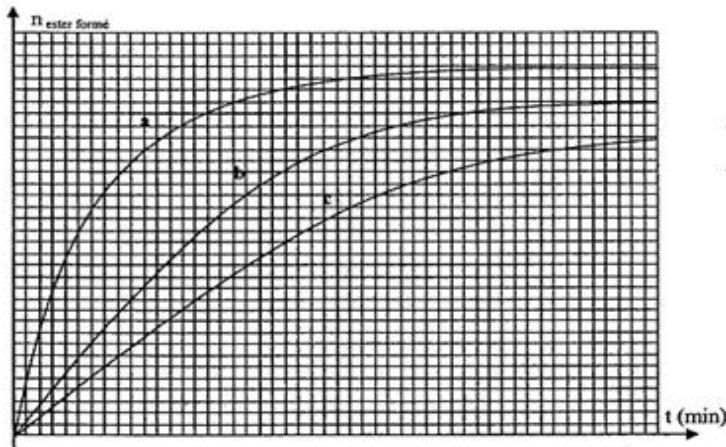
- 3.1 À l'aide de la courbe précédente, calculer le rendement de la réaction. Conclure.  
3.2 Déterminer, À l'aide de la valeur expérimentale de la quantité de l'ester formé  $n_{\text{ester}}$ , la valeur de la constante d'équilibre  $K$ . Est-elle cohérente avec celle fournie dans la partie 1 ?  
3.3 Expliquer comment déterminer graphiquement la vitesse de la réaction à un instant  $t$ .  
3.4 Comparer les vitesses  $v_1$  (à  $t = t_1$ ) et  $v_2$  (à  $t = t_2 > t_1$ ) et justifier l'évolution de la valeur de la vitesse de la réaction au cours du temps.

### 4- Influence des conditions expérimentales

On réalise 3 autres expériences de façon analogue à l'expérience n°1 mais en faisant varier les conditions expérimentales (température, quantité de matière initiale des réactifs) suivant le tableau ci-dessous :

Quantité de matière (mol)	Expérience n°1	Expérience n°2	Expérience n°3
Acide carboxylique	0,10	0,10	0,20
Menthol	0,10	0,10	0,10
Température (°C)	70	20	70

On trace à nouveau les courbes  $n_{\text{ester formé}} = f(t)$  et on obtient les allures données ci-après :



Attribuer, en justifiant votre réponse, les courbes a, b et c aux conditions expérimentales 1, 2 et 3.



**Concours d'entrée 2010-2011**

**Solution de Chimie**

**Durée : 1 heure**  
**4 Juillet 2010**

**Premier exercice**  
**L'ammoniac**

1.1-L'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau est :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ . La constante est

$$K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

$$\text{La constante } K_c = \frac{[\text{HO}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5};$$

$$1.2-[\text{HO}^-] = (1,58 \times 10^{-5} \times 1,00 \times 10^{-2})^{1/2} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-] = 14 + \log 4,0 \times 10^{-4} = 10,6.$$

$$2.1- \text{L'équation de la réaction est : } \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$2.2- \text{La relation } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \text{ permet de calculer ce rapport. } 10 = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,8 \text{ et } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 6,30.$$

$$\text{Pour un pH} = 10 \text{ on a : } \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 6,30 \text{ et } [\text{NH}_4^+] = \frac{2,00}{6,30} = 0,317 \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$2.3- \text{La masse de } \text{NH}_4\text{Cl} \text{ est } m = 1 \times 0,317 \times 53,5 = 17,0 \text{ g.}$$

2.4.1- L'équation de la réaction des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec la solution tampon est :

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}. \text{ La constante de cette réaction est } K_R = 10^{\Delta \text{pKa}} \text{ avec}$$

$$\Delta \text{pKa} = \text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) - \text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 9,2 - 0 = 9,2. K_R = 10^{9,2} \gg 10^4. \text{ Cette réaction est donc totale.}$$

$$2.4.2- \text{Le nombre de moles de } \text{NH}_3 \text{ qui a réagi avec les ions } \text{H}_3\text{O}^+ \text{ est égal au nombre de moles de } \text{NH}_4^+ \text{ formé}$$

$$= n \text{ H}_3\text{O}^+ = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol. D'où } n(\text{NH}_3) = 2,00 \times 80 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-3} = 0,160 - 0,002 = 0,158 \text{ mol. } [\text{NH}_3] =$$

$$\frac{0,158}{0,1} = 1,58 \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Le nombre de moles de } \text{NH}_4^+ \text{ dans } 80 \text{ mL est } 0,317 \times 80 \times 10^{-3} = 25,36 \times 10^{-3} \text{ mol qui}$$

$$\text{devient à l'équivalence : } n(\text{NH}_4^+) = 0,02736 \text{ mol. D'où : } [\text{NH}_4^+] = 0,2736 \text{ mol.L}^{-1}.$$



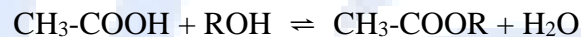
2.4.3-  $\text{pH} = 9,2 + \log \frac{1,58}{0,2736} = 9,96$ . Cette valeur est pratiquement égale à 10. Ainsi, on a utilisé une solution tampon pour contrôler le pH d'un milieu réactionnel.

### **Deuxième exercice** **Cinétique de la réaction de synthèse de la menthe poivrée**

1.1- Le menthol appartient à la famille chimique des alcools, car le groupe hydroxyle est lié à un atome de carbone tétraédrique. Il est un alcool secondaire.

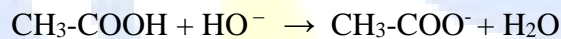
1.2- Nom et formule semi-développée de l'acide carboxylique qui, par réaction avec le menthol, permet de synthétiser l'éthanoate de menthyle : acide éthanoïque ou acétique :  $\text{CH}_3\text{-COOH}$ .

1.3- L'équation de la réaction de synthèse de l'ester est :



2.1- On place les tubes à essais dans la glace avant titrage afin de réaliser un blocage cinétique la composition du milieu réactionnel n'évolue plus. Car la réaction de titrage doit être unique.

2.2- L'équation de la réaction associée au titrage de l'acide carboxylique par la solution d'hydroxyde de sodium est :



3.1- Après un certain temps, on constate que la courbe  $n_{\text{ester}} = f(t)$  a une 'asymptote horizontale qui coupe l'axe des ordonnées à  $n_{\text{fin}} = 0,06 \text{ mol}$

$$\text{Le rendement est } R = \frac{n_{\text{fin}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{0,06}{0,1} = 0,6 \text{ ou } (60 \%).$$

On conclut que la réaction d'estérification est limitée (par l'hydrolyse de l'ester).

3.2- La constante associée à l'équation de cette réaction est :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOR}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ROH}]} = \frac{\frac{(n_{\text{fin}})^2}{V^2}}{\frac{(0,10 - n_{\text{fin}})^2}{V^2}} = \frac{0,06 \times 0,06}{(0,10 - 0,06)^2} = 2,25.$$





Cette valeur est en accord avec la valeur donnée (2,30) avec un écart relatif inférieur à  $0,05 \times 100 / 2,3 = 2,2 \%$ .

- 3.3- Pour déterminer graphiquement la vitesse de la réaction on suit la démarche suivante :  
à la date  $t$  considérée, tracer la tangente à la courbe  $n_{\text{ester}} = f(t)$ . Le coefficient directeur de cette tangente donne  $[dn/dt]_t$  qui est égale à la vitesse de la réaction :  $v_t = [dx/dt]_t$  exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ainsi, on considère les coordonnées des deux points assez éloignés de cette tangente et on calcule la vitesse de la réaction.
- 3.4- Évolution de la valeur de la vitesse de la réaction au cours du temps :  
à  $t = t_1$  le coefficient directeur de la tangente à la courbe  $n_{\text{ester}} = f(t)$  est supérieur au coefficient directeur de la tangente à la courbe  $n_{\text{ester}} = f(t)$  à  $t = t_2$ .  
Donc  $v_1 > v_2$  ; on conclut que la vitesse de la réaction diminue au cours du temps : en effet les concentrations des réactifs, facteur cinétique, diminuent au cours du temps.
- 4 - Dans l'expérience n°3, deux facteurs cinétiques interviennent : la concentration d'un réactif est doublée et la température du milieu est  $70^\circ\text{C}$ .  
La vitesse initiale de la réaction sera la plus grande et l'équilibre sera plus rapidement atteint : donc courbe a.  
Dans l'expérience n°1, un facteur cinétique intervient : la température du milieu est  $70^\circ\text{C}$ .  
La vitesse initiale de la réaction sera plus faible (par rapport à l'expérience n°3) et l'équilibre sera un peu moins rapidement atteint : donc courbe b. ■  
Dans l'expérience n°2, concentrations des réactifs et température sont les plus faibles ; en conséquence la vitesse initiale sera la plus petite et l'équilibre sera atteint au bout d'un temps assez long (courbe c).