



Concours d'entrée (2017 – 2018) Examen de chimie

**Durée : 1 h
9 Juillet 2017**

Traiter les deux exercices suivants :

Premier exercice (10 points)
Cinétique chimique

L'eau de dibrome est une solution aqueuse de couleur rouge brun, l'acide formique ou acide méthanoïque est un acide faible, sa solution aqueuse est incolore.

À la date $t = 0$ s on mélange, à volume égal, une solution d'eau de dibrome de concentration $C_1 = 0,0240 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide formique de concentration $C_2 = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'acide formique réagit avec le dibrome pour donner l'acide bromhydrique incolore et le dioxyde de carbone gazeux très peu soluble dans l'eau selon une réaction totale et lente d'équation :



Par une méthode appropriée on détermine, au cours du temps, la concentration du dibrome. Le résultat obtenu est inscrit dans le tableau ci-dessous :

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{Br}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	12	10	8,5	7,0	6,0	5,0	4,2	3,5	3,0

- 1- Justifier la valeur de la concentration du dibrome donnée dans le tableau à $t = 0$ s.
- 2- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 3- Tracer la courbe $[\text{Br}_2] = f(t)$. Prendre pour échelles en abscisses 1cm (2 carreaux) pour 50 s et en ordonnées 1cm (2 carreaux) pour $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 4- Etablir la relation entre $[\text{HCOOH}]_t$ et $[\text{Br}_2]_t$.
- 5- Calculer les deux valeurs qui manquent dans le tableau suivant :

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{HCOOH}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	10		6,5	5,0	4,0	3,0	2,2		1,0

- 6- Tracer sur le même graphe la courbe : $[\text{HCOOH}] = g(t)$.
- 7- Justifier à partir du graphe la valeur $t_{1/2}$ trouvée dans la question 2.
- 8- Déterminer le pH de la solution à la fin de la réaction.



Deuxième exercice (10 points)
Identification d'un composé organique ayant deux groupes fonctionnels

L'analyse d'un composé organique (A), bifonctionnel, montre que sa formule moléculaire est $C_4H_8O_2$.

1- Identification des deux groupes fonctionnels

Pour identifier les deux groupes fonctionnels de (A), on réalise une série de tests chimiques avec ce composé et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Numéro du test	Réactif	Résultat
1	2,4-DNPH	Test positif
2	Liqueur de Fehling	Test positif
3	Solution acidifiée de dichromate en excès	Un composé (B) est obtenu
4	Acide éthanoïque	Un composé (C) est obtenu

- 1.1- Que peut-on conclure du résultat du test N° 1 concernant le composé (A) ?
- 1.2- Que peut-on conclure du résultat du test N° 2 concernant le composé (A) ?
- 1.3- Le composé (B), qui présente des propriétés acides, donne un test positif avec le 2,4-DNPH et un test négatif avec le nitrate d'argent ammoniacal. Que peut-on conclure du test N° 3 concernant le composé (A) ?
- 1.4- Le composé (C) contient entre autres un groupe ester. Que peut-on conclure du test N° 4 concernant le composé (A) ?

2- Les observations

Dans le cas d'un résultat positif, indiquer les observations appropriées dans chacun des tests : N° 1 – 2 et 3.

3- Formule structurale et nom du composé (A)

- 3.1- Écrire les deux formules semi-développées possibles du composé identifié (A).
- 3.2- Sachant que l'un des deux groupes fonctionnels de (A) est dans la position 3, donner le nom systématique de (A).
- 3.3- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de préparation de (C).
- 3.4- Le composé (A) est obtenu à partir de l'éthanal comme seul réactif, écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de synthèse de (A).



Concours d'entrée (2017 – 2018)

Corrigé de chimie

Durée : 1 h
9 Juillet 2017

Premier exercice (10 points)

1- Volume du mélange $V = 2 V_1$. $CV = C_1 V_1$ on tire $C = C_1/2 = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$. (1 point)

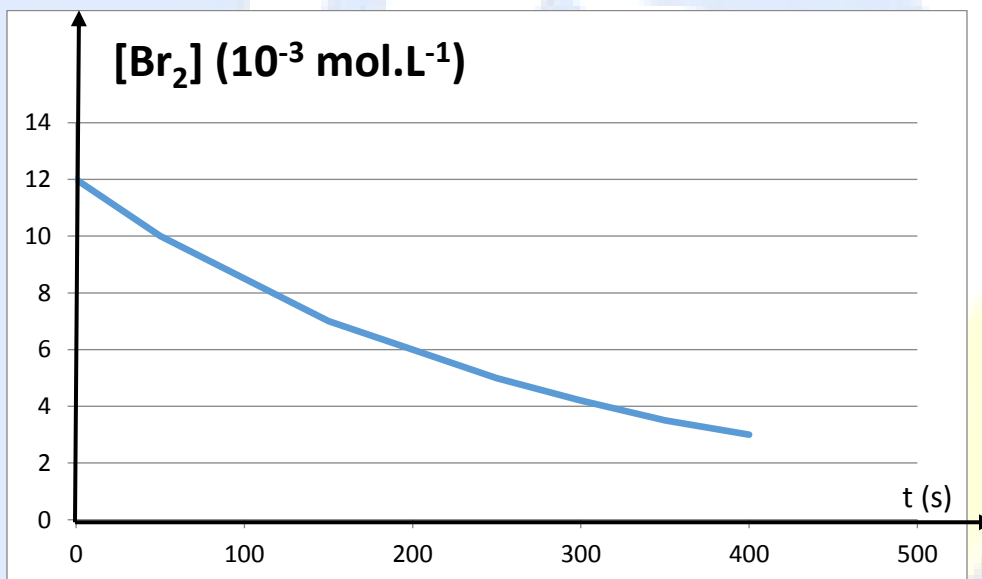
2- Au bout de $t_{1/2}$ on a disparition de la moitié du réactif limitant.

Le réactif limitant est HCOOH car $n \text{ HCOOH} = 0,02V < n \text{ Br}_2 = 0,024V$

$n \text{ HCOOH réagissant}(t_{1/2}) = n \text{ Br}_2 \text{ réagissant}(t_{1/2}) = 0,02V_{1/2}$

on tire $[\text{Br}_2]_{t_{1/2}} = 0,014V_{1/2}/2V_1 = 0,007 \text{ mol.L}^{-1}$ et $t_{1/2} = 150 \text{ s}$. (2 points)

3- La courbe $[\text{Br}_2] = f(t)$. (1 point)



4- $n \text{ HCOOH réagissant}(t) = n \text{ Br}_2 \text{ réagissant}(t)$

$n \text{ HCOOH restant}(t) = n \text{ HCOOH initial} - n \text{ HCOOH réagissant}(t) = n \text{ HCOOH initial} - n \text{ Br}_2 \text{ réagissant}(t) = n \text{ HCOOH}$

$\text{initial} - n \text{ Br}_2 \text{ initial} + n \text{ Br}_2(t)$ on tire en divisant par V

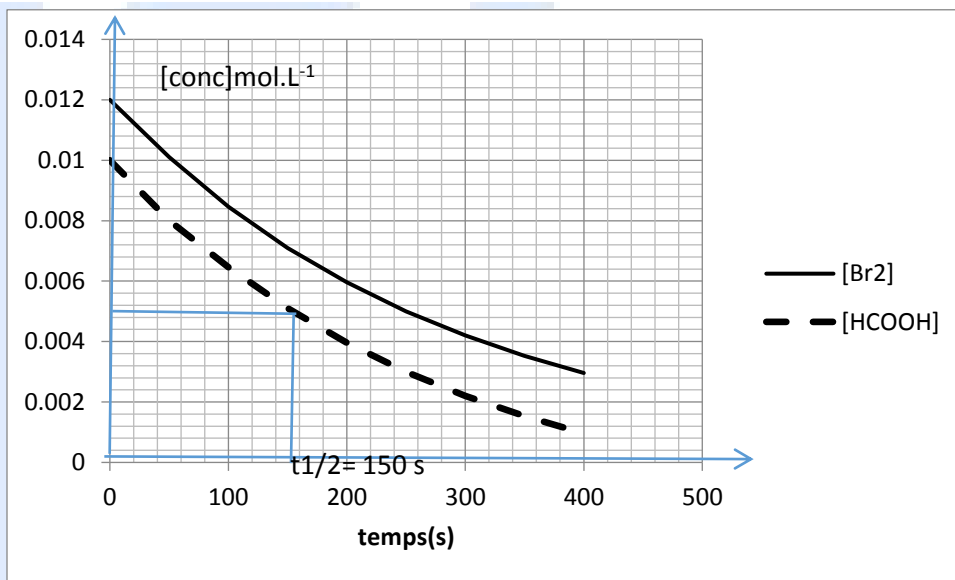
$[\text{HCOOH}]_t = ([\text{Br}_2]_t - 0,002) \text{ mol.L}^{-1}$. (2 points)

5- Reproduire et compléter le tableau. (1 point)

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{HCOOH}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	10	8.0	6.5	5.0	4	3	2.2	1.5	2



6- La courbe $[\text{HCOOH}] = g(t)$. (1 point)



- 7- Au temps de demi-réaction $[\text{HCOOH}]_{t1/2} = [\text{HCOOH}]_0/2 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ qui lui correspond un temps de 150 s (1 point)
- 8- À la fin de la réaction on a $[\text{H}^+] = 2 [\text{HCOOH}]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.
On tire $\text{pH} = -\log 0,02 = 1,7$. (1 point)



Deuxième exercice (10 points)

Identification d'un composé organique ayant deux groupes fonctionnels

1- Identification des deux groupes fonctionnels de (A)

- 1.1- Le réactif 2,4-DNPH identifie la présence du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ dans le composé (A). (1 point)
- 1.2- Le réactif liqueur de Fehling identifie que le groupement carbonyle $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ dans le composé (A) correspond à un aldéhyde. (1 point)
- 1.3- Les deux groupements fonctionnels du composé (A) subissent l'oxydation, L'un est un aldéhyde donnant un acide (1 point) l'autre un hydroxyle correspondant à un alcool secondaire donnant par oxydation une cétone. (1 point)
- 1.4- Le test 4 confirme la présence du groupement hydroxyle dans le composé (A). (1 point)

2. Les observations

Dans le test 1 on observe la formation d'un précipité jaune.

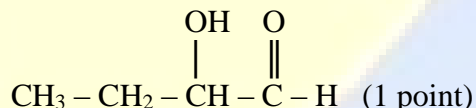
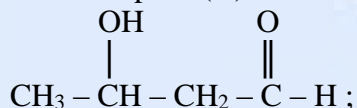
Dans le test 2 on observe la formation d'un précipité rouge.

Dans le test 3 on observe le changement de couleur de l'orange au vert.

(1,5 points)

3. Formule structurale et nom du composé (A)

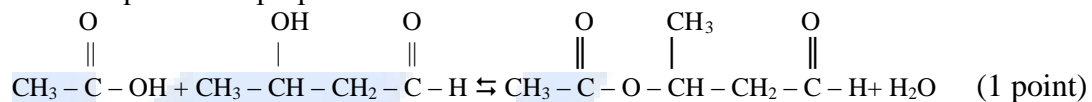
3.1- Possédant dans sa formule 4 atomes de carbone, un groupement carbonyle et un groupement hydroxyle correspondant à un alcool secondaire les formules semi-développées possibles du composé (A) sont :



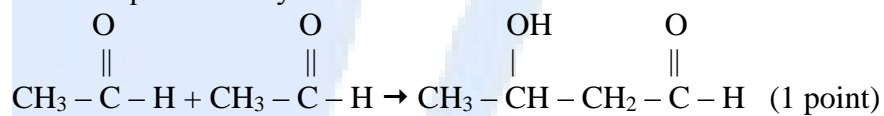
3.2- Le nom est 3-hydroxybutanal. (0,5 point)



3.3- L'équation de préparation de C est :



3.4- L'équation de synthèse de A est :





Concours d'entrée (2017 – 2018)

Examen de chimie
(Programme français)

Durée : 1 h
9 Juillet 2017

Traiter les deux exercices suivants :

Premier exercice (10 points)
Cinétique chimique

L'eau de dibrome est une solution aqueuse de couleur rouge brun, l'acide formique ou acide méthanoïque est un acide faible, sa solution aqueuse est incolore.

À la date $t = 0$ s on mélange, à volume égal, une solution d'eau de dibrome de concentration $C_1 = 0,0240 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution d'acide formique de concentration $C_2 = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'acide formique réagit avec le dibrome pour donner l'acide bromhydrique incolore et le dioxyde de carbone gazeux très peu soluble dans l'eau selon une réaction totale et lente d'équation :



Par une méthode appropriée on détermine, au cours du temps, la concentration du dibrome. Le résultat obtenu est inscrit dans le tableau ci-dessous :

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{Br}_2] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	12	10	8,5	7,0	6,0	5,0	4,2	3,5	3,0

- Justifier la valeur de la concentration du dibrome donnée dans le tableau à $t = 0$ s.
- Déterminer le temps de demi-réaction.
- Tracer la courbe $[\text{Br}_2] = f(t)$. Prendre pour échelles en abscisses 1cm (2 carreaux) pour 50 s et en ordonnées 1cm (2 carreaux) pour $0,002 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Etablir la relation entre $[\text{HCOOH}]_t$ et $[\text{Br}_2]_t$.
- Calculer les deux valeurs qui manquent dans le tableau suivant :

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{HCOOH}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	10		6,5	5,0	4,0	3,0	2,2		1,0

- Tracer sur le même graphe la courbe : $[\text{HCOOH}] = g(t)$.
- Justifier à partir du graphe la valeur $t_{1/2}$ trouvée dans la question 2.
- Déterminer le pH de la solution à la fin de la réaction.



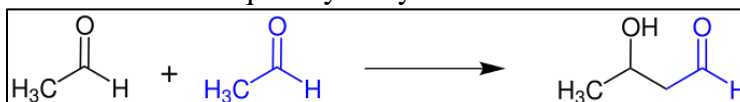
Deuxième exercice (10 points)

Identification d'un composé organique ayant deux groupes fonctionnels

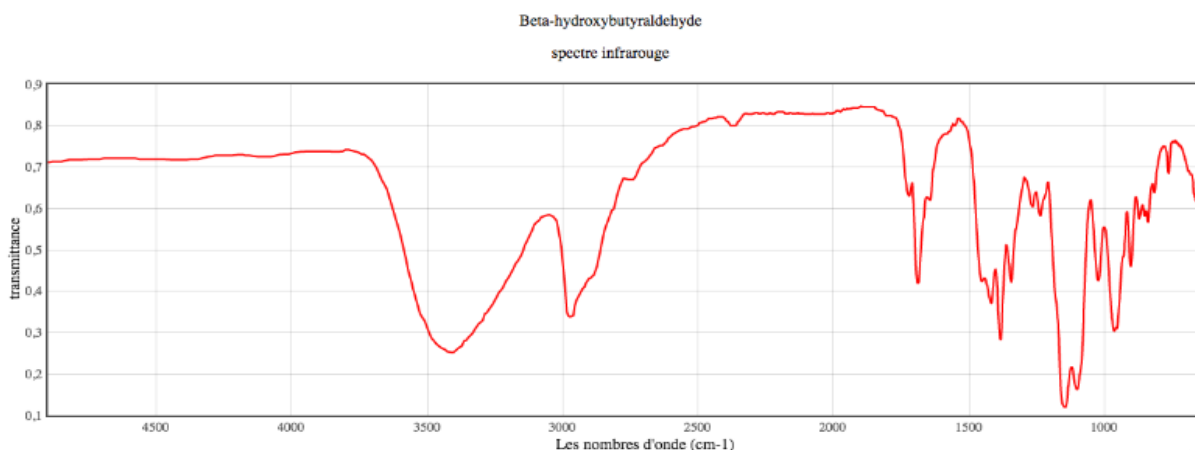
L'acétaldol voire simplement aldol est un composé organique de la famille des aldols dont il fut le premier membre identifié en 1872.

Synthèse

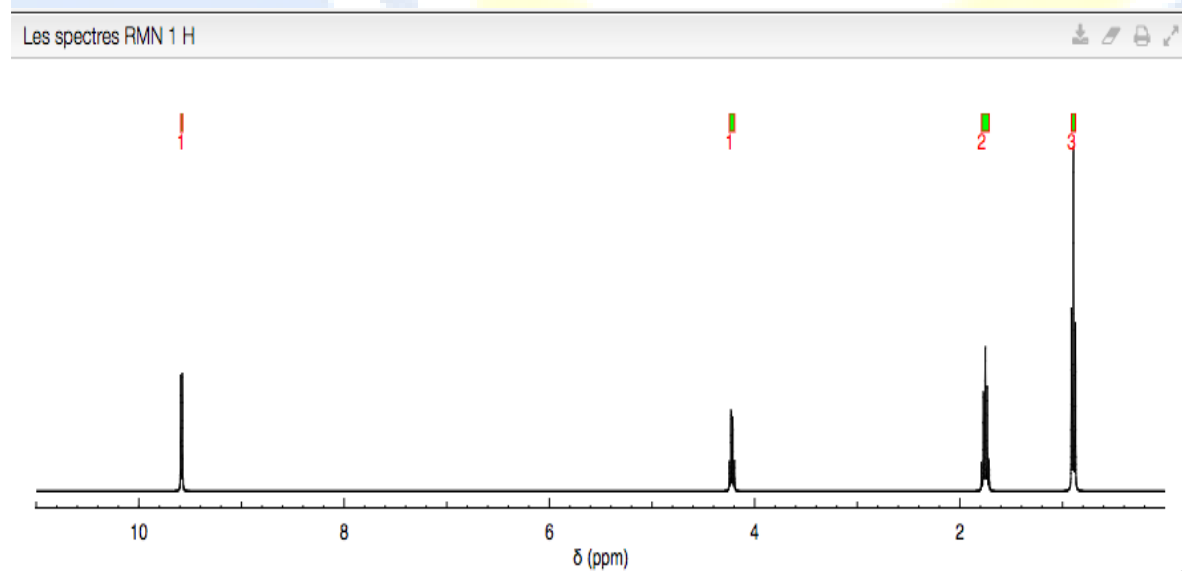
Un racémique d'acétaldol est obtenu par aldolisation (condensation aldolique) de deux molécules d'éthanal en présence d'une base telle que l'hydroxyde de sodium.



Les spectres IR et RMN de l'acétaldol sont les suivants :



Spectre IR de l'acétaldol.



Spectre RMN de l'acétaldol sans le proton de – OH.



Concours d'entrée (2017 – 2018)

Corrigé de chimie

9 Juillet 2017

Premier exercice (10 points)

1- Volume du mélange $V = 2 V_1$. $CV = C_1 V_1$ on tire $C = C_1/2 = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$. (1 point)

2- Au bout de $t_{1/2}$ on a disparition de la moitié du réactif limitant.

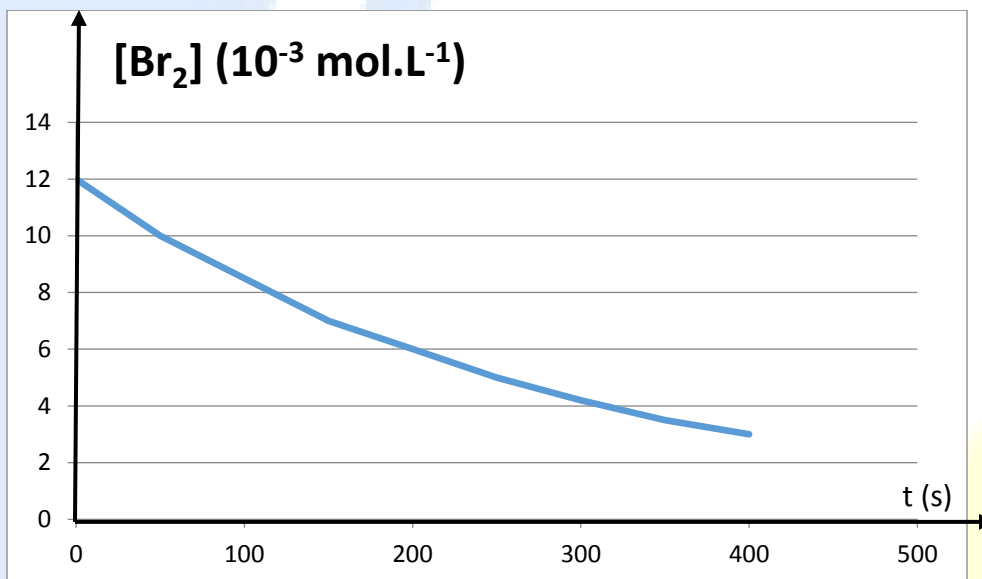
Le réactif limitant est HCOOH car $n \text{ HCOOH} = 0,02V < n \text{ Br}_2 = 0,024V$

$n \text{ HCOOH}_{\text{réagissant}(t_{1/2})} = n \text{ Br}_2_{\text{réagissant}(t_{1/2})} = 0,02V_1/2$

et $n \text{ Br}_2_{\text{restant}(t_{1/2})} = 0,024V_1 - 0,02V_1/2 = 0,014V_1$

on tire $[\text{Br}_2]_{t_{1/2}} = 0,014V_1/2V_1 = 0,007 \text{ mol.L}^{-1}$ et $t_{1/2} = 150 \text{ s}$. (2 points)

3- La courbe $[\text{Br}_2] = f(t)$. (1 point)



4- $n \text{ HCOOH}_{\text{réagissant}(t)} = n \text{ Br}_2_{\text{réagissant}(t)}$

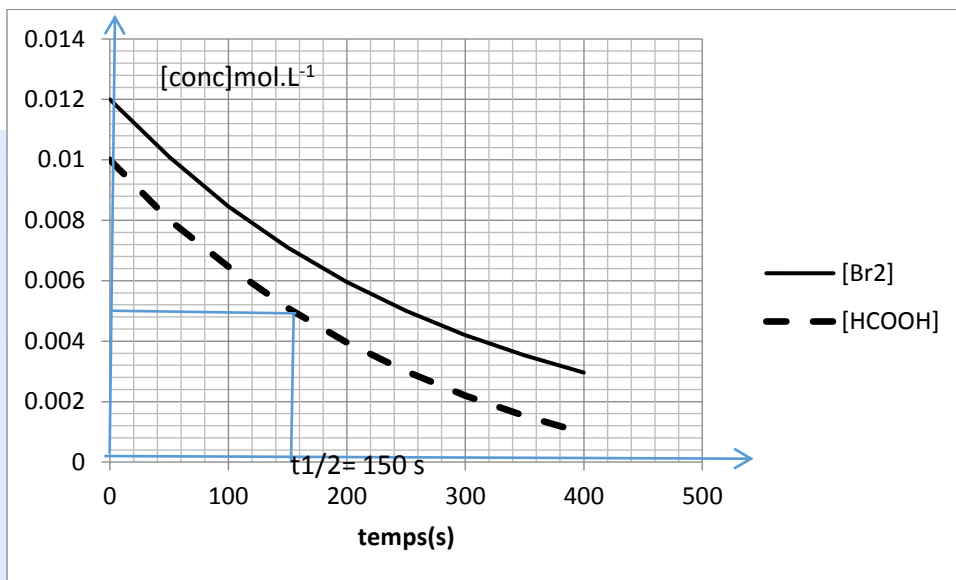
$n \text{ HCOOH}_{\text{restant}(t)} = n \text{ HCOOH}_{\text{initial}} - n \text{ HCOOH}_{\text{réagissant}(t)} = n \text{ HCOOH}_{\text{initial}} - n \text{ Br}_2_{\text{réagissant}(t)} =$
 $n \text{ HCOOH}_{\text{initial}} - n \text{ Br}_2_{\text{initial}} + n \text{ Br}_2(t)$ on tire en divisant par V
 $[\text{HCOOH}]_t = ([\text{Br}_2]_t - 0,002) \text{ mol.L}^{-1}$. (2 points)

5- Reproduire et compléter le tableau. (1 point)

Temps (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$[\text{HCOOH}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	10	8.0	6.5	5.0	4	3	2.2	1.5	2



6- La courbe $[\text{HCOOH}] = g(t)$. (1 point)



7- Au temps de demi-réaction $[\text{HCOOH}]_{t_{1/2}} = [\text{HCOOH}]_0/2 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ qui lui correspond un temps de 150 s (1 point)

8- À la fin de la réaction on a $[\text{H}^+] = 2 [\text{HCOOH}]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

On tire $\text{pH} = -\log 0,02 = 1,7$ (1 point)

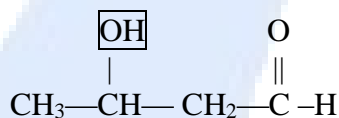


Deuxième exercice (10 points)

Identification d'un composé organique ayant deux groupes fonctionnels

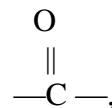
I- Etude de la molécule d'acétaldol

1-



groupe hydroxyle —OH

Groupe carbonyle

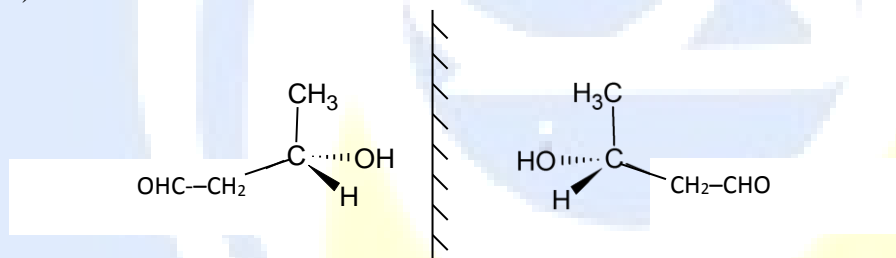


0,25 point

0,25 point

2- Le nom est : 3-hydroxybutanal (0,5 point)

3- Renfermant dans sa molécule 1 atome de carbone asymétrique, la molécule est chirale (0,5 point) et possède 2 énantiomères durant sa préparation il se forme un mélange d'énantiomère repartit 50% de l'un et 50% de l'autre formant un mélange racémique. (0,5 point)



(1 point)

4- La liaison —OH correspond à la bande dont le nombre d'onde est aux alentours de 3200 cm^{-1} .

La liaison C = O correspond à la bande dont le nombre d'onde est aux alentours de 1700 cm^{-1} .

(1 point)

5- En plus du proton de —OH on a dans la molécule quatre groupes de protons équivalents

Groupe de CH_3 —	3	protons 1 voisin 2 pics $\delta = 0,9 \text{ ppm}$
Groupe de — CH_2 —	2	protons 1voisin 2 pics $\delta = 1,9 \text{ ppm}$
Groupe de — $\text{CH}(\text{OH})$ —	1	protons 5 voisins 6 pics $\delta = 4,9 \text{ ppm}$
Groupe de —C HO	1	proton 0 voisin 1 pic $\delta = 9,6 \text{ ppm}$

(2 points)



II- Étude du mécanisme réactionnel de la synthèse d'acétaldol

1- Par addition des 3 équations on obtient l'équation - bilan de la synthèse de l'acétaldol :



(1 point)

Il s'agit d'une réaction d'addition, à partir de deux réactifs on a obtenu un seul produit. (1 point)

2- L'ion HO^- dans cette synthèse joue le rôle d'un catalyseur, il apparaît dans la première étape comme réactif et dans la dernière comme produit. (1 point)

3- (1 point)

