



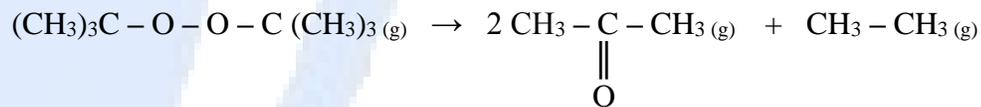
Concours d'entrée 2013 – 2014

Chimie

Durée: 1 heure
Le 14 juillet 2013

Premier exercice (7 points)
Étude cinétique en phase gazeuse

La réaction de décomposition en phase gazeuse, dans une enceinte de volume V constant, du peroxyde de diterbutyle est représentée par l'équation suivante :



À 420 K, la mesure de la pression totale P_t du mélange conduit, à différentes dates, aux résultats suivants :

t(min)	10	50	100	150	200	300
P (bar)	0,278	0,405	0,513	0,584	0,630	0,681

Lorsque la réaction est terminée, la pression est constante et vaut $P_{\text{finale}} = 0,718$ bar.

On note n_0 la quantité de matière initiale de diterbutyle et x la quantité de matière d'éthane ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$) formée à la date t .

- 1- Exprimer les quantités de matière des différentes espèces chimiques à la date t en fonction de n_0 et x .
- 2- Montrer que la pression initiale P_0 est égale à $P_{\text{finale}}/3$.
- 3- Montrer qu'à la date t : $P_t = P_0 \left(1 + 2 \frac{x}{n_0}\right)$, en déduire l'expression de $\frac{x}{n_0}$ en fonction de P_t .
- 4- Trouver les deux valeurs qui manquent dans le tableau suivant :

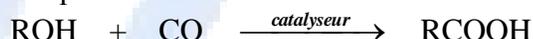
t (min)	10	50	100	150	200	300
$\frac{x}{n_0}$	0,082	0,347		0,722	0,818	

- 5- Tracer la courbe $\frac{x}{n_0} = f(t)$. Prendre pour échelles : en abscisses 2 divisions pour 25 min, en ordonnées 2 divisions pour $\frac{x}{n_0} = 0,1$.
- 6- Déterminer le temps de demi-réaction.



Deuxième exercice (13 points)
Préparation et propriétés d'un acide carboxylique

La carbonylation est une réaction permettant de préparer un acide carboxylique à partir d'un alcool en présence d'un catalyseur selon l'équation suivante :



1- Carbonylation d'un alcool (X)

On réalise la carbonylation de 2,5 g d'un monoalcool (X) à chaîne carbonée saturée et ouverte. L'acide carboxylique (HA) obtenu est dissous dans l'eau pour avoir une solution (S) de volume égal à 250 mL.

Le dosage d'un volume de 20 mL de la solution (S) exige 8 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage de l'acide (HA).
- 1.2- Déterminer le nombre de moles de l'acide (HA) dans la solution (S).
- 1.3- Déduire la masse molaire de l'alcool (X) sachant que le rendement de la réaction de carbonylation est 92 %.
- 1.4- Montrer que la formule de (HA) est $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH}$.

Donnée:

- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{pK}_a (\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,9$.
- Cette étude est effectuée à 25°C .

2- Étude de la solution $S_{E1/2}$ obtenue à la demi-équivalence du dosage

La solution obtenue après avoir ajouté 4 mL de la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à 20 mL de la solution S est notée $S_{E1/2}$.

- 2.1- Faire l'inventaire des espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution $S_{E1/2}$.
- 2.2- Donner la relation entre $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]$, dans la solution $S_{E1/2}$, sans tenir compte de la réaction de ces espèces avec l'eau ; en déduire le pH de la solution $S_{E1/2}$.
- 2.3- Préciser le nom et les propriétés de cette solution $S_{E1/2}$.
- 2.4- Il est possible de préparer deux solutions (S_5) et (S_6) de même pH que la solution $S_{E1/2}$ en mélangeant chaque fois deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous.



Préciser les deux solutions utilisées pour préparer (S₅) d'une part et (S₆) d'autre part.

Solution	Soluté	Concentration (mol.L ⁻¹)	Volume (L)
S ₁	Propanoate de sodium	C ₁ = 0,05	V ₁ = 1,00
S ₂	Hydroxyde de sodium	C ₂ = 0,05	V ₂ = 0,50
S ₃	Acide propanoïque	C ₃ = 0,05	V ₃ = 1,00
S ₄	Acide chlorhydrique	C ₄ = 0,05	V ₄ = 0,50

3- Quelques réactions d'acide propanoïque

Les dérivés des acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, les équations des réactions permettant d'avoir, à partir de l'acide propanoïque, le chlorure de propanoyle, le propanoate de méthyle, l'anhydride propanoïque et le N-méthylpropanamide.

Les trois parties de cet exercice sont indépendantes.



Concours d'entrée 2013 – 2014

Corrigé de Chimie

Durée: 1 heure
Le 14 juillet 2013

Premier exercice (7 points)
Étude cinétique en phase gazeuse

1-Le tableau d'évolution de la réaction :

Etat	Avancement	$C_8H_{18}O_2$	\rightarrow	$2 C_3H_6O$	+	C_2H_6
initial	0	n_0		0		0
en cours	x	$n_0 - x$		$2x$		x
final	$x_{final} = n_0$	0		$2n_0$		n_0

2- La quantité de matière finale : $n_{final} = 2n_0 + n_0 = 3n_0$

Travaillant à volume constant et température constante $P_t = n_t (RT/V)$ et $P_0 = n_0(RT/V)$, on tire : $P_0 = P_{finale} / 3$.

3- À tout instant $n_t = (n_0 - x) + 2x + x = n_0 + 2x = n_0 (1 + 2x/n_0)$ et $P_t = P_0 (1 + 2 \frac{x}{n_0})$

Or: $P_0 = 0,718/3 = 0,239$ bar

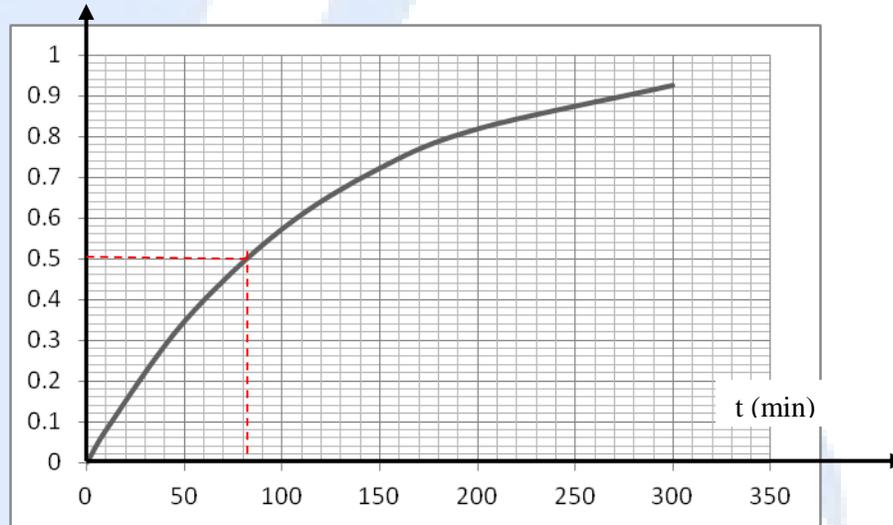
$$\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0) / 2P_0 = (P_t - 0,239) / 2 \times 0,239 = 2,09 P_t - 0,5.$$

4- À $t = 100$ min ; $\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0) / 2P_0$, $\frac{x}{n_0} = (0,513 - 0,239) / 2 \times 0,239 = 0,573$ bar

À $t = 300$ min ; $\frac{x}{n_0} = (P_t - P_0) / 2P_0$, $\frac{x}{n_0} = (0,681 - 0,239) / 2 \times 0,239 = 0,925$ bar



5- La courbe :

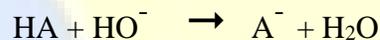


6 –Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est atteint lorsque $x_{t_{1/2}} = n_{0/2}$
et $\frac{x}{n_0} = 0,5$ alors $t_{1/2} = 80$ min.

Deuxième exercice (13 points)
Préparation et propriétés d'un acide carboxylique

1-Carbonylation d'un alcool (X)

1.1- L'équation de la réaction de dosage de l'acide (HA)



1.2- $n_{\text{acide (équivalence)}} = n_{\text{base versée}} = C_b V_{bE} = 0,5 \times 0,008 = 0,004$ mol
 $n_{\text{acide total}} = 0,004 \times (250/20) = 0,05$ mol.

1.3- D'après l'équation de carbonylation $n_{\text{acide formé}} = n_{\text{alcool réagissant}} = 0,05$ mol
 $n_{\text{alcool utilisé}} = 0,05 \times 100/92 = 0,054$ mol.
 $M_{\text{alcool}} = m/n = 2,5/0,054 = 46,29$ g.mol⁻¹.

1.4- L'alcool de masse molaire 46,3 g est l'éthanol CH₃CH₂OH on tire que la formule de (HA) est C₂H₅ – COOH.



2-Étude de la solution $S_{E1/2}$ obtenue à la demi-équivalence du dosage.

- 2.1. À part l'eau à la demi-équivalence les espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution $S_{E1/2}$ sont : $C_2H_5COO^-$, C_2H_5COOH et Na^+
tel que $n_{C_2H_5COO^-} = n_{C_2H_5COOH} = n_{Na^+} = C_b V_b / 2 = 0,002 \text{ mol}$.
- 2.2. On tire que $[C_2H_5COO^-] = [C_2H_5COOH]$ et $pH = pK_a = 4,9$.
- 2.3. La solution obtenue est une solution tampon dont le pH ne varie pas par addition de l'eau et varie peu par addition modérée d'un acide fort ou une base forte.
- 2.4. On peut obtenir une solution de même pH en mélangeant :

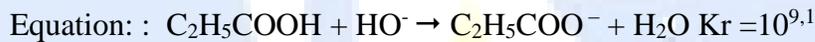
a- Solution 1 + solution 4



	$C_2H_5COO^-$	$+ H_3O^+$	\rightarrow	C_2H_5COOH	$+ H_2O$
initial	0,05	0,025		0	Bcp
final	0,025	0		0,025	Bcp

et $pH = pK_a$.

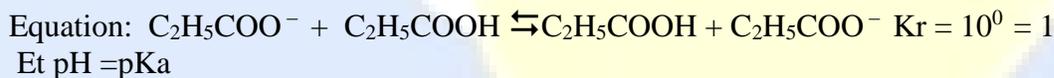
b- Solution 2 + solution 3



	C_2H_5COOH	$+ HO^-$	\rightarrow	$C_2H_5COO^-$	$+ H_2O$
initial	0,05	0,025		0	bcp
final	0,025	0		0,025	bcp

et $pH = pK_a$

c- Solution 1 + solution 3



3- Quelques réactions d'acide propanoïque

