



Concours d'entrée 2012 – 2013

CHIMIE

Durée: 1H
8 JUILLET 2012

Premier exercice (13 points)
Solution tampon

On dispose de 4 flacons étiquetés A, B, C et D contenant chacun une solution différente des autres : solution d'acide chlorhydrique, solution d'hydroxyde de sodium, solution d'acide éthanóique, solution d'éthanoate de sodium, et de même concentration C_0 . La mesure de pH de ces solutions, à 25 °C, est donnée dans le tableau suivant :

Flacon	A	B	C	D
pH	2	3,3	12	9,1

Donnée :

Couple acido-basique	H_3O^+/H_2O	CH_3COOH/CH_3COO^-	H_2O/HO^-
pKa à 25°C	0,0	4,75	14,0

- 1- Identifier le contenu de chacun des flacons.
- 2- Déterminer C_0 .
- 3- On mélange 75 mL de la solution d'acide éthanóique avec 25 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.
 - 3.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu et déterminer sa constante K_r .
 - 3.2- Montrer que le pH de la solution obtenue est $pH = 4,45$.
- 4- Proposer un autre moyen pour préparer 100 mL d'une solution tampon de même $pH = 4,45$ à partir des solutions qu'on dispose.
- 5- On mélange un volume V de la solution d'acide chlorhydrique avec un volume égal V de la solution d'aide éthanóique. Le mélange obtenu est noté (M). À 20 mL du mélange (M), on ajoute progressivement la solution d'hydroxyde de sodium et on mesure le pH à chaque ajout. Les résultats de mesure de pH sont dressés dans le tableau suivant :

V_b (mL)	0	2	4	6	8	10	12	14
pH	2,6	3,1	3,4	3,8	4,1	4,2	4,4	4,7

V_b (mL)	16	18	20	22	24	26	28	30
pH	5,1	5,7	6,5	9,2	10,1	10,5	10,7	10,9

- 5.1- Tracer la courbe $pH = f(V_b)$. Prendre pour échelles : 1 carreau pour 1 mL en abscisses et 2 carreaux pour 1 unité de pH en ordonnées.



- 5.2- En se basant sur la courbe $\text{pH} = f(V_b)$, déterminer le volume V_m du mélange (M) et le volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium nécessaires pour préparer 100 mL d'une solution de $\text{pH} = 4,45$.

Deuxième (7 points)
Estérification

On chauffe dans un ballon fermé un mélange de 0,200 mol de propan-2-ol, 0,100 mol d'acide propanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Donnée :

Pour un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement est : 67 % si l'alcool est primaire, 60 % si l'alcool est secondaire et 5 % si l'alcool est tertiaire.

- 1- Écrire, en utilisant pour les composés organiques les formules semi-développées, l'équation de la réaction.
- 2- Donner le nom du produit organique obtenu.
- 3- Préciser pour chacun des mélanges suivants s'il peut correspondre à l'état d'équilibre.

Mélange	Acide (mol)	Alcool (mol)	Ester (mol)	Eau (mol)
1	0,050	0,150	0,050	0,050
2	0	0,100	0,100	0,100
3	0,022	0,122	0,078	0,078

- 4- Déterminer la constante de cet équilibre sachant que le troisième mélange correspond à l'état d'équilibre.



Premier exercice (13 points)

Solution tampon

1- Les 4 solutions ont la même concentration dont deux sont acides, un fort (acide chlorhydrique) et un faible (acide éthanóïque), et deux sont basiques, une forte (hydroxyde de sodium) et une faible (l'éthanoate de sodium). Le pH = 2, le plus faible correspond à l'acide fort (flacon A), le pH = 12, le plus élevé correspond à la base forte (flacon C), le pH = 3,3 correspond à l'acide éthanóïque (flacon B) et pH = 9,1 correspond à la base faible (l'éthanoate de sodium). **(4 points)**

2- $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Et comme l'acide chlorhydrique est un acide fort $C_o = [H_3O^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. **(1 point)**

3.1- L'équation de la réaction est: $CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$ **(0.5 point)**

$K_r = 10^{pKa_2 - pKa_1} = 10^{14 - 4.75} = 10^{9.25} = 1.78 \times 10^9$ **(0.5 point)**

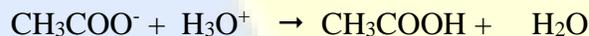
3.2- On peut dresser le tableau suivant :

État	Avancement (mmol)	$CH_3COOH + HO^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$			
Initial	X = 0	0,75	0,25	0	Excès
final	X _f = 0,25	0,50	0	0,25	Excès

$pH = pKa + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$, $pH = 4,75 + \log \frac{[0,25]}{[0,50]}$, $pH = 4,75 + \log \frac{1}{2}$, = 4,45 **(2 points)**

4- Il s'agit de diminuer le pH de la solution d'éthanoate par addition d'acide, soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide éthanóïque.

Cas de l'acide chlorhydrique :



Etat	Avancement (mmol)	$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$			
Initial	X = 0	$V_1 \times 10^{-2}$	$V_2 \times 10^{-2}$	0	Excès
final	X _f	$V_1 \times 10^{-2} - x_f$	$V_2 \times 10^{-2} - x_f$	$V_1 \times 10^{-2} - x_f$	Excès



Avec : $V_1 + V_2 = 100 \text{ mL}$, $V_2 \times 10^{-2} - x_f = 0$ et $\frac{V_1 \times 10^{-2} - x_f}{x_f} = 0,5$
On tire $1,5 x_f = V_1 \times 10^{-2}$ et $x_f = V_2 \times 10^{-2}$; $1,5 V_2 = V_1$, $V_2 = 40 \text{ mL}$ et $V_1 = 60 \text{ mL}$. **(2 points)**

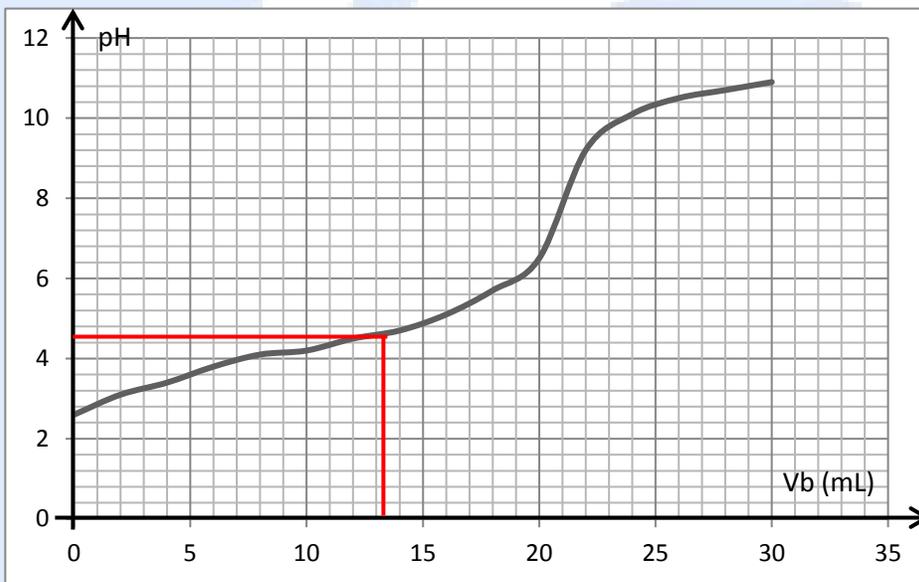
Cas de l'acide éthanóïque :



Avec : $V_1 + V_2 = 100 \text{ mL}$ et $V_2 = 0,5V_1$

On tire $V_1 = 66,67 \text{ mL}$ et $V_2 = 33,33 \text{ mL}$ **(2 points)**

5.1- La courbe est : **(2 points)**



5.2- La courbe montre que le $\text{pH} = 4,45$ correspond au volume ajouté de la solution basique est $13,3 \text{ mL}$. Le volume total est alors : $20 + 13,3 = 33,3 \text{ mL} = \frac{100}{3}$. Pour avoir 100 mL , il faut donc mélanger : $M_m = 60 \text{ mL}$ du mélange (M) et $V_b = 40 \text{ mL}$ de la solution basique pour préparer 100 mL de $\text{pH} 4,45$. **(1 point)**

