

الاسم:  
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة : ساعتان

**Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.**

**L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.**

**Traiter les trois exercices suivants :**

### Premier exercice (6 points)

#### Acide chlorhydrique et carbonate de calcium

On se propose de suivre l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  solide et un excès d'une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ). L'équation de cette réaction est:



A  $T = 25^\circ\text{C}$ , on introduit un excès d'une solution d'acide chlorhydrique dans un flacon contenant un morceau de carbonate de calcium de masse  $m = 40 \text{ g}$ . On connecte immédiatement le flacon à un manomètre qui indique une pression initiale  $P_0$  représentant la pression de l'air qui s'y trouve.

On relève, ensuite, la pression  $P_t$  indiquée par le manomètre à différentes dates  $t$ .

On détermine la quantité du gaz  $\text{CO}_2$  dégagé (en mol) et on groupe les résultats dans le tableau suivant :

t (s)	10	20	30	40	60	80	100	120
n ( $\text{CO}_2$ ) ( $10^{-2}$ mol)	6,0	10	14	17,5	22,5	26,5	29,5	31,0

#### Données :

- Masse molaire du carbonate de calcium :  $M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 0,08 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Le gaz  $\text{CO}_2$  est supposé un gaz parfait.

#### 1- Etude préliminaire

- 1.1- Choisir, en justifiant, des termes suivants ceux qui conviennent pour qualifier le mélange réactionnel à la fin du dégagement gazeux : hétérogène, homogène, acide, basique et neutre.
- 1.2- Exprimer, en fonction de  $P_0$  et  $P_t$ , la quantité du gaz dégagé  $n(\text{CO}_2)$  dans le cas où le mélange gazeux occupe un volume de 1 L.
- 1.3- Vérifier si la date  $t = 120 \text{ s}$  représente la fin de la réaction.

## 2- Etude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité du gaz dégagé en fonction du temps :  $n(\text{CO}_2) = f(t)$  dans l'intervalle de temps : [0 – 120 s].  
Prendre les échelles suivantes :  
1 cm pour 10 s en abscisses et 1 cm pour  $2,5 \cdot 10^{-2}$  mol en ordonnées.
- 2.2- Dédurre, graphiquement, l'évolution de la vitesse de formation de  $\text{CO}_2$  au cours du temps.
- 2.3- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 2.4- On reprend l'expérience réalisée, au début de l'exercice, mais avec une seule modification : le flacon est placé dans un cristalliseur contenant de l'eau glacée.  
Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation de la quantité de gaz dégagé en fonction du temps :  $n(\text{CO}_2) = g(t)$ . Justifier.

### Deuxième exercice (7 points) Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium, solide ionique de formule statistique  $\text{NaOH}$ , se présente généralement sous la forme de pastilles blanches. L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau et dans l'éthanol. Au laboratoire, les solutions aqueuses étalonnées d'hydroxyde de sodium sont utilisées pour doser des solutions acides et les solutions concentrées pour préparer du savon...

#### 1- Dosage d'un détartrant

**Donnée :** Cette étude est réalisée à  $25^\circ\text{C}$ .

#### Liste de verrerie disponible au laboratoire

- |  |  |
|--|--|
| - Bêchers : 100, 200 et 500 mL.        | - Eprouvettes graduées : 5, 10 et 20 mL. |
| - Fioles jaugées : 100, 200 et 500 mL. | - Erlenmeyers : 100, 200 et 500 mL.      |
| - Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL.   | - Burette graduée de 25 mL.              |

On se propose de doser un détartrant liquide pour sanitaires contenant de l'acide chlorhydrique (considéré comme la seule espèce chimique présente de caractère acido-basique). Pour cela, on procède de la façon suivante :

- On dilue 50 fois un échantillon de ce détartrant.
- On prélève un volume  $V_A = 20,0$  mL de la solution diluée que l'on verse dans un erlenmeyer contenant environ 30 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'un indicateur coloré de fin de dosage.
- On ajoute ensuite progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>, jusqu'à atteindre l'équivalence.

- 1.1- Choisir, en justifiant, de la liste ci-haut, la verrerie indispensable à la dilution du détartrant.
- 1.2- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 1.3- Déterminer la concentration de la solution diluée en acide chlorhydrique, sachant que le volume basique ajouté à l'équivalence est  $V_{BE} = 9,2$  mL.
- 1.4- Dédurre la concentration du détartrant en acide chlorhydrique.
- 1.5- Préciser l'effet de la présence de l'eau, dans l'erenmeyer, sur le volume  $V_{BE}$  et sur le pH à l'équivalence

pH<sub>E</sub>.

## 2- Préparation d'un savon

### Donnée :

Masse molaire de l'oléate de sodium :  $M = 304 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On chauffe un mélange de  $4,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'oléine (triestre d'acide oléique) et un excès d'une solution d'hydroxyde de sodium concentrée, en présence d'éthanol comme solvant.

On obtient l'oléate de sodium de formule  $(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2^- + \text{Na}^+)$  et un composé (G).

- 2.1- Déduire la formule de l'acide oléique et préciser s'il est un acide saturé ou insaturé.
- 2.2- Ecrire l'équation de la saponification de l'oléine.
- 2.3- Donner le nom systématique du composé (G).
- 2.4- Déterminer la masse du savon obtenu, sachant que le rendement de la réaction est 95%.
- 2.5- L'ion oléate présente deux parties : une hydrophile et l'autre lipophile.  
Indiquer ces deux parties sur la formule de cet ion.

### Troisième exercice (7 points) Acide propanoïque

On dispose, au laboratoire, de trois flacons dont les étiquettes portent les indications suivantes :

Flacon	1	2	3
Indication de l'étiquette	Acide propanoïque pur	Solution aqueuse de propanoate de sodium $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{Na}^+)$	Butan-2-ol

Dans cet exercice, on utilise l'acide propanoïque pour préparer une solution tampon de pH = 5,20 et pour synthétiser un ester d'odeur fruitée.

### Données :

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .
- $\text{p}K_a (\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4,89$ .
- Masse volumique de l'acide propanoïque pur :  $\mu = 0,99 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- Masse molaire de l'acide propanoïque :  $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 1- Préparation de la solution tampon

On mesure le pH de la solution contenue dans le flacon 2 ; on trouve pH = 8,45.

- 1.1- Ecrire l'équation de la réaction entre la base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$  et l'eau.
- 1.2- Montrer que la solution du flacon 2 a une concentration  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
(On néglige  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]$  devant C dans cette solution).
- 1.3- Déterminer le volume  $V_1$  d'acide propanoïque pur qu'il faut ajouter à un volume  $V = 3 \text{ L}$  de la solution de propanoate de sodium pour préparer une solution tampon de pH égal à 5,20.

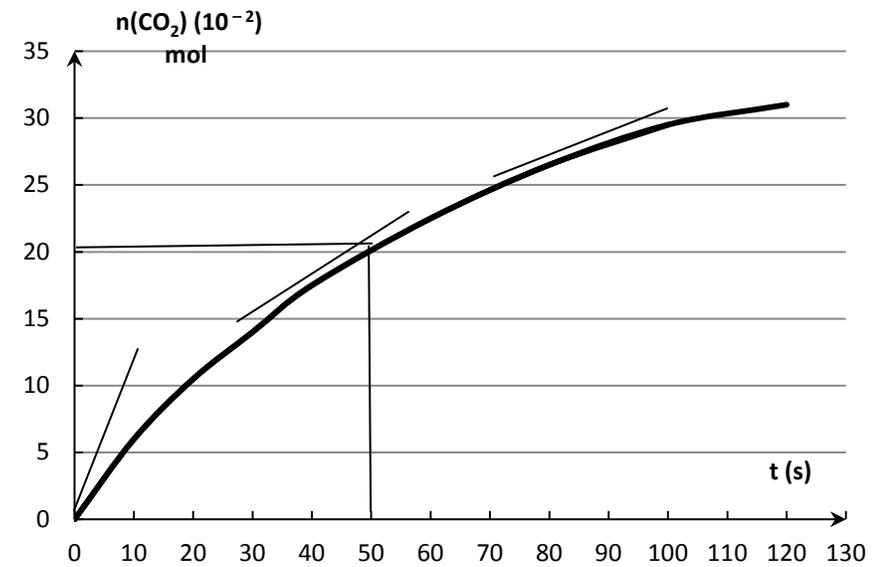
## 2- Synthèse de l'ester

On chauffe, à reflux, un mélange équimolaire d'acide propanoïque et de butan-2-ol.

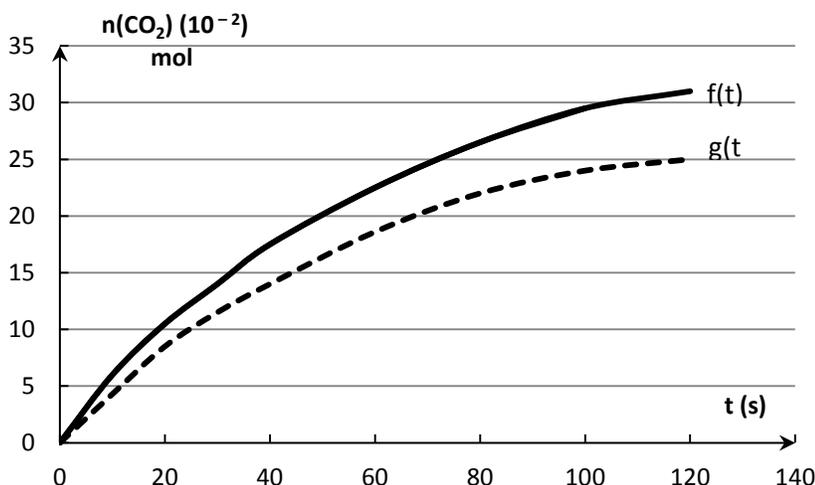
- 2.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques. Nommer l'ester formé.
- 2.2- Citer deux caractéristiques de cette réaction.
- 2.3- L'ester formé et le butan-2-ol présentent le même type d'isomérisation de configuration. Préciser ce type d'isomérisation.
- 2.4- Indiquer l'intérêt du chauffage à reflux dans cette synthèse.
- 2.5- Préciser l'effet de chacune des trois propositions suivantes sur le rendement de cette réaction :
  - remplacer l'acide propanoïque pur par une solution aqueuse contenant la même quantité d'acide ;
  - ajouter un catalyseur au mélange initial ;
  - utiliser un mélange initial où l'acide est en excès par rapport à l'alcool.



**Premier exercice (6 points)**  
**Acide chlorhydrique et carbonate de calcium**

Partie de la Q	Corrigé	Note
1.1	Comme l'acide chlorhydrique est en excès, les termes qui qualifient ce mélange sont : homogène et acide.	0.75
1.2	D'après l'équation des gaz parfaits : $n(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2) \times V}{R \times T} = \frac{(P_t - P_o) \times V}{R \times T} = \frac{P_t - P_o}{0,08 \times 298} = \frac{P_t - P_o}{23,84}$ à condition que les pressions soient en atm.	0.75
1.3	$n(\text{CO}_2)$ formé à la fin de la réaction = $n(\text{CaCO}_3)$ initial car ( $\text{H}_3\text{O}^+$ est en excès) ; $= \frac{m(\text{CaCO}_3)_{\text{initial}}}{M} = \frac{40}{100} = 0,4 \text{ mol}$ Comme à $t = 120 \text{ s}$ , $n(\text{CO}_2)$ formé = $0,31 \text{ mol} < 0,4 \text{ mol}$ , donc ce temps n'indique pas la fin de la réaction.	1
2.1	La courbe est : 	1
2.2	La vitesse de formation de $\text{CO}_2$ est égale à la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse $t$ . Cette vitesse diminue au cours du temps car d'après le graphe,	0.75

	cette pente est maximale à $t = 0$ et elle diminue au cours du temps comme le montre le graphe 2.1.	
2.3	Le temps de demi-réaction est la durée durant laquelle la quantité de $\text{CO}_2$ formé atteint la moitié de sa valeur à la fin de la réaction. A $t_{1/2}$ , $n(\text{CO}_2)$ formé = $0,4 / 2 = 0,2 \text{ mol}$ . D'après le graphe, on tire $t_{1/2} = 50 \text{ s}$ .	0.75
2.4	La température est un facteur cinétique. Dans l'eau glacée, elle diminue par conséquent la vitesse de formation de $\text{CO}_2$ diminue. A tout instant $t$ , $n(\text{CO}_2)$ formé à $0^\circ\text{C} < n(\text{CO}_2)$ formé à $25^\circ\text{C}$ ; l'allure de cette courbe sera :	1



**Deuxième exercice (7 points)**  
**Hydroxyde de sodium**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Dans une dilution, $n$ (soluté) apporté ne change pas : $C_o \cdot V_o = C_A \cdot V$ ; avec $C_o$ et $C_A$ sont les concentrations respectives du détartrant et de la solution diluée en acide chlorhydrique.  Le facteur de dilution $F = \frac{C_o}{C_A} = \frac{V}{V_o} = 50$ avec $V$ est le volume de la fiole à choisir et $V_o$ le volume de la pipette. D'après la liste, on choisit : une pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 500 mL (bêcher pour y mettre l'échantillon)	1
1.2	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ .	0.5
1.3	$n(\text{HO}^-)$ ajouté à l'équivalence = $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ initial dans $V_A$ $C_B \cdot V_{BE} = C_A \cdot V_A$ ; $C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{0,1 \times 9,2}{20} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	0.75
1.4	La concentration du détartrant en acide chlorhydrique est : $C_o = 50 \cdot C_A = 50 \cdot 4,6 \cdot 10^{-2} = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$ .	0.5

1.5	La présence de l'eau ne change la quantité initiale des ions $H_3O^+$ ; donc le volume ajouté à l'équivalence $V_{BE}$ ne change pas. A l'équivalence, le pH du milieu est celui de l'eau formée ( $pH_E = 7$ ). Une quantité supplémentaire d'eau introduite avant le dosage ne change pas $pH_E$ .	1
2.1	La formule de l'acide oléique est : $C_{17}H_{33}CO_2H$ . La formule de cet acide ne répond à la formule générale $C_nH_{2n+1}CO_2H$ (ou $C_xH_{2x}O_2$ ) ; donc il est acide insaturé.	0.75
2.2	L'équation de la saponification de l'oléine est : $\begin{array}{c} CH_2 - O - C - C_{17}H_{33} \\   \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad O \end{array} + 3 (Na^+ + HO^-) \rightarrow 3 (Na^+ + C_{17}H_{33}CO_2^-) + \begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\   \quad   \quad   \\ OH \quad OH \quad OH \end{array}$ $\begin{array}{c} CH - O - C - C_{17}H_{33} \\   \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad O \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_2 - O - C - C_{17}H_{33} \\   \quad \quad \quad    \\ \quad \quad \quad \quad O \end{array}$	0.75
2.3	Le nom systématique de G est : propan-1,2,3-triol	0.25
2.4	$n(\text{savon}) \text{ obtenu (pour 100\%)} = 3 \times n(\text{oléine}) \text{ initial} = 3 \times 0,04 = 0,12 \text{ mol}$ car NaOH est en excès. $m(\text{savon}) \text{ correspondante} = n(\text{savon}) \times M = 0,12 \times 304 = 36,48 \text{ g.}$ $m(\text{savon}) \text{ expérimental} = 36,48 \times 95 / 100 = 34,66 \text{ g.}$	1
2.5	$C_{17}H_{33} - CO_2^-$ lipophile hydrophile	0.5

**Troisième exercice (7 points)**  
**Acide propanoïque**

Partie de la Q.	Corrigé	Note										
1.1	L'équation de la réaction entre la base $C_2H_5CO_2^-$ et l'eau est : $C_2H_5CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5CO_2H + OH^-$	0.5										
1.2	[ $C_2H_5CO_2^-$ ] initiale est égale à C. $C_2H_5CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5CO_2H + OH^-$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%;">Etat initial</td> <td style="width: 20%;">C</td> <td style="width: 20%;">solvant</td> <td style="width: 20%;">-</td> <td style="width: 20%;">-</td> </tr> <tr> <td>Solution obtenue</td> <td>C - x</td> <td>solvant</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> Constante de la réaction : $K_r = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,89}} = 7,76 \cdot 10^{-10}$	Etat initial	C	solvant	-	-	Solution obtenue	C - x	solvant	x	x	1.25
Etat initial	C	solvant	-	-								
Solution obtenue	C - x	solvant	x	x								

	<p>Or <math>K_r = \frac{[C_2H_5COOH]^2}{[C_2H_5COO^-]}</math></p> <p>En remplaçant: <math>[C_2H_5CO_2^-]</math> par C, <math>[C_2H_5CO_2H] = [HO^-] = 10^{pH-14}</math></p> <p>On trouve <math>C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>	
1.3	<p>Les quantités initiales d'acide et de sa base conjuguée se conservent dans la solution tampon obtenue.</p> $pH(\text{solution}) = pK_a (C_2H_5CO_2H / C_2H_5CO_2^-) + \log \frac{[C_2H_5CO_2^-]}{[C_2H_5COOH]}$ <p>avec <math>[C_2H_5CO_2^-] = \frac{C \cdot V}{V(\text{mélange})}</math> et <math>[C_2H_5CO_2H] = \frac{\mu \cdot V_1}{M \times V(\text{mélange})}</math>;</p> <p>d'où <math>V_1 = \frac{C \times V \times M}{\mu \times 10^{pH-pK_a}} = \frac{0,01 \times 3 \times 74}{0,99 \times 10^{5,2-4,89}} = 1,1 \text{ mL}</math>.</p>	1.25
2.1	<p>L'équation de cette réaction:</p> $CH_3 - CH_2 - COOH + CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{  \\ OH}}{CH} - CH_3 \rightleftharpoons H_2O + CH_3 - CH_2 - \overset{\substack{   \\ O}}{C} - O - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3$ <p>Le nom de cet ester est: <u>propanoate de 1-méthylpropyle</u>.</p>	1
2.2	Deux caractéristiques : lente et limitée.	0.5
2.3	C'est une isomérisation d'énantiomérie, car les deux molécules de ces deux composés organiques ont un carbone asymétrique.	0.5
2.4	Le chauffage à reflux accélère la réaction sans aucune perte des constituants du mélange réactionnel.	0.5
2.5	La présence de l'eau au début de la réaction favorise la réaction de l'hydrolyse de l'ester (qui commence à se former) et par conséquent le rendement de la synthèse de l'ester diminue.	0.5
	La présence du catalyseur accélère les deux réactions de la même façon et par conséquent le rendement de cette synthèse ne change pas.	0.5
	L'utilisation d'un mélange initial où l'acide est en excès par rapport à l'alcool favorise la réaction d'estérification (% de l'alcool estérifié augmente) et le rendement augmente.	0.5