

اسم:
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 :

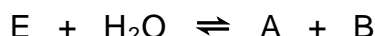
Premier exercice (7 points) Hydrolyse d'un ester

L'hydrolyse d'un ester (E) donne un alcool (A) et un acide (B). Le but de cet exercice est d'identifier les composés (A), (B) et (E).

I- Étude de la réaction d'hydrolyse

On chauffe un mélange de l'ester (E) et de l'eau, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Après un certain temps, on atteint un équilibre homogène représenté par l'équation suivante :



- 1- On désigne par x la quantité de matière (nombre de moles) de (B) formé à l'équilibre. Reproduire, sur la feuille des réponses, le tableau suivant et le compléter:

	E	H ₂ O	A	B
État initial	1 mol	1 mol	0	0
État d'équilibre				

- 2- Indiquer le rôle du chauffage et celui de l'acide sulfurique dans cette réaction d'hydrolyse.
3- Déterminer la constante d'équilibre K_c sachant que $x = 0,4$ mol.
4- Proposer, en justifiant, un moyen pour rendre l'hydrolyse de (E) presque totale.

II- Identification des composés (A), (B) et (E)

On sépare l'alcool (A) et l'acide (B) obtenus lors d'une réaction presque totale de l'hydrolyse de l'ester (E).

- 1- Une étude montre que (A) est un monoalcool à chaîne carbonée saturée acyclique (ouverte), où la masse du carbone est égale à 3 fois celle de l'oxygène.
a) Déterminer la formule moléculaire de (A).
b) Pour identifier cet alcool, on réalise les tests suivants :

N° du test	Mélange initial	Observation et résultat expérimental
Test 1	(A) + solution violette acidifiée de permanganate de potassium	- Solution finale incolore. - Formation d'un composé organique (C).
Test 2	(C) + 2,4- D.N.P.H.	- Précipité jaune.
Test 3	(C) + liqueur de Fehling bleue	- Solution bleue.

Déduire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

- 2- Une étude montre que (B) est un acide α -aminé.
- Donner la formule générale d'un acide α -aminé.
 - Déduire la formule semi-développée de l'acide (B), sachant que son groupe R est constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène et que sa masse molaire est $M_{(B)} = 89 \text{ g.mol}^{-1}$.
On donne, en g.mol^{-1} : $M_{(C)} = 12$; $M_{(H)} = 1$; $M_{(O)} = 16$ et $M_{(N)} = 14$.
- 3- Écrire la formule semi-développée de l'ester (E) et donner son nom.

Deuxième exercice (6 points)
Cinétique de la décomposition de $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$

$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{Cl}$ est un explosif non oxygéné qu'on conserve à une température inférieure à 5°C . La décomposition de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{Cl}$, dans un milieu aqueux et à la température de 25°C , est lente. Cette décomposition a lieu selon l'équation suivante :



Donnée :

- Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience : $V_m = 25 \text{ L.mol}^{-1}$.

I- Étude préliminaire

On dispose de 1 L d'une solution (S) de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{Cl}$ de concentration $C = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Calculer, en mL, le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.
- Montrer qu'à chaque instant t, la concentration de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}$, exprimée en mol.L^{-1} , est donnée par l'expression : $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}]_t = 4 \cdot 10^{-5} \times V$,
où V, exprimé en mL, est le volume de diazote formé à l'instant t.

II- Cinétique de cette décomposition

On étudie la cinétique de cette réaction de décomposition dans la solution (S), en mesurant, à des instants différents, le volume V de diazote dégagé. Les résultats de cette étude, sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	0	3	6	9	12	14	18	22
V (mL)	0	10,5	19	27	33	36	41	45
$[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}]_t \cdot 10^{-4} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$								

- Reproduire, sur la copie des réponses, le tableau précédent et le compléter.
- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{Cl}] = f(t)$.
Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 min ;
ordonnées : 1 cm pour $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le temps de demi-réaction.
- On prépare 1 L d'une solution de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{Cl}$ plus concentrée que (S). On fait le suivi cinétique de la décomposition de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2\text{Cl}$ à la même température de 25°C .
 - Le volume de diazote formé à $t = 6$ min dépasse la valeur de 19 mL. Justifier.
 - Comparer le volume de diazote formé à la fin de la réaction (t infini) au volume de diazote trouvé dans la question (I- 1-).

Troisième exercice (7 points) Détartrant pour cafetière

Un détartrant, à base d'acide sulfamique, est vendu dans le commerce sous forme de petits cristaux blancs.

Le but de cet exercice est de déterminer le pourcentage du détartrant en acide sulfamique par dosage pH-métrique.

Données :

- L'acide sulfamique, de formule $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, sera noté HA dans la suite de l'exercice.
- Masse molaire d'acide sulfamique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M = 97,1$.

Protocole expérimental :

- **première étape** : on dissout 2,05 g de ce détartrant dans de l'eau distillée de telle façon à avoir une solution (S) de volume $V = 500 \text{ mL}$.
- **deuxième étape** : on introduit un volume $V_a = 10 \text{ mL}$ de la solution (S) dans un bécher. On y ajoute un volume V' d'eau distillée pour assurer une bonne immersion de l'électrode du pH-mètre.
- **troisième étape** : on effectue le dosage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

I- Étude préliminaire

- 1- L'acide sulfamique est un acide fort. Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.
- 2- Indiquer le matériel indispensable utilisé pour :
 - peser la masse de 2,05 g ;
 - préparer le volume V ;
 - prélever le volume V_a ;
 - verser la solution d'hydroxyde de sodium.
- 3- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 4- À partir des espèces chimiques présentes dans le bécher, justifier la valeur du $\text{pH} = 7$ à l'équivalence.

II- Exploitation des résultats du dosage

Un extrait des résultats du dosage donne les informations suivantes :

V_b (mL)	0	10,4	15
pH	2,4	7,0	11,0

- 1- Tracer l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ pour $0 \leq V_b \leq 15 \text{ mL}$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1cm pour 1mL, ordonnées : 1 cm pour 1 unité pH.
- 2- Déterminer la concentration C_a de la solution (S) en acide sulfamique.
- 3- Déduire le pourcentage massique de ce détartrant en acide sulfamique.

III- Effet de la dilution sur le suivi pH-métrique

On prépare une solution (S') du détartrant en diluant 10 fois la solution (S).

- 1- Parmi les ensembles de verrerie proposés, choisir en justifiant, celui qu'on doit utiliser pour réaliser la dilution la plus précise de la solution (S).

Ensemble – 1	Ensemble – 2	Ensemble – 3
<ul style="list-style-type: none"> • Pipette jaugée de 10 mL ; • Bécher de 100 mL. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pipette jaugée de 10 mL ; • Fiole jaugée de 100 mL. 	<ul style="list-style-type: none"> • Éprouvette graduée de 10 mL ; • Fiole jaugée de 200 mL.

2- On réalise un autre suivi pH-métrique de la solution (S'), en répétant la deuxième étape du protocole expérimental, décrit au début de l'exercice, et en utilisant une autre solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C'_b = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donner, en justifiant, la valeur du pH correspondant au volume $V_b = 10,4 \text{ mL}$.

Réponse attendue	Note	Commentaire															
<p>I-1- Les coefficients stoechiométriques nous permet d'écrire :</p> $\frac{nE_{\text{réagissant}}}{1} = \frac{nH_2O_{\text{réagissant}}}{1} = \frac{nA_{\text{formé}}}{1} = \frac{nB_{\text{formé}}}{1} = x$ <table border="1"> <tr> <td></td> <td>E</td> <td>H₂O</td> <td>A</td> <td>B</td> </tr> <tr> <td>État initial</td> <td>1 mol</td> <td>1 mol</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>État d'équilibre</td> <td>(1-x) mol</td> <td>(1-x) mol</td> <td>x mol</td> <td>x mol</td> </tr> </table>		E	H ₂ O	A	B	État initial	1 mol	1 mol	0	0	État d'équilibre	(1-x) mol	(1-x) mol	x mol	x mol	1	
	E	H ₂ O	A	B													
État initial	1 mol	1 mol	0	0													
État d'équilibre	(1-x) mol	(1-x) mol	x mol	x mol													
2- Le chauffage augmente la vitesse de la réaction (facteur cinétique).	0,25																
L'acide sulfurique, ajouté en petite quantité, joue le rôle d'un catalyseur.	0,25																
3- La constante de cet équilibre est donnée par la relation	1																
<p>suivante : $K_c = \frac{[A][B]}{[E][H_2O]}$. On a alors : $K_c = \frac{\frac{0,4}{V} \frac{0,4}{V}}{\frac{0,6}{V} \frac{0,6}{V}} = \frac{4}{9} = 0,44$.</p>																	
4- Pour rendre cette hydrolyse totale, on ajoute de l'eau en grande quantité. La réaction est alors favorisée dans le sens de l'hydrolyse, car d'après le principe de Le Chatelier, un système en équilibre s'oppose, si c'est possible, en partie, à la modification imposée. .	0,5	Toute autre proposition correcte est acceptée															
II-1-																	
a) La formule générale d'un monoalcool à chaîne carbonée acyclique (ouverte) est C _n H _{2n+2} O.	1																
Ayant m _(C) = 3 m _(O) , on a alors : 12 n = 3x16. on tire : n = 4. La formule moléculaire de (A) est donc : C ₄ H ₉ OH.		C _n H _{2n+1} OH															
b) D'après le test 1, on tire que (A) est un alcool primaire ou secondaire, car il a subi l'oxydation ménagée.	1																
D'après le test 2, le composé (C) est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone).																	
D'après le test 3, on tire que (C) est une cétone.																	
Donc (A) est un alcool secondaire de formule semi-développée : CH ₃ – CH ₂ – CHOH – CH ₃ dont le nom est le butan-2-ol.	2x0,25																
2-a) La formule générale d'un acide α-aminé est :																	
$\begin{array}{c} R - CH - COOH \\ \\ NH_2 \end{array}$	0,5																
b) M _R + 12 + 1 + 14 + 2 + 32 + 12 + 1 = 89, on tire M _R = 15. Or R ne renferme que du carbone et d'hydrogène, la formule de R ne peut être que CH ₃ . Donc, la formule de l'acide (B) est	0,5																
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - COOH \\ \\ NH_2 \end{array}$																	
c) La formule de l'ester est alors :	0,25																
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - C - O - CH - CH_2 - CH_3 \\ \quad \parallel \quad \\ NH_2 \quad O \quad CH_3 \end{array}$	0,25																
C'est le 2-aminopropanoate de 1-méthylpropyle.																	

Deuxième exercice (6 points)
Cinétique de la décomposition de C₆H₅N₂Cl

Réponse attendue	Note	Commentaire																		
<p>I-</p> <p>1- D'après la relation stoechiométrique :</p> <p>$n(\text{N}_2)_{\text{formé à } t \text{ infini}} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_{\text{initial}} = CxV = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$</p> <p>Le volume de l'azote est alors : $V(\text{N}_2) = nxV_m = 2 \times 10^{-3} \times 25 = 50 \times 10^{-3} \text{ L} = 50 \text{ mL}$</p> <p>2- $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_{\text{formé}} = n(\text{N}_2)_{\text{formé}}$ à tout instant t. D'où :</p> $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_t = \frac{V(\text{N}_2)}{V_m \times V_{\text{solution}}} = \frac{Vx10^{-3}}{V_m \times 1} = \frac{Vx10^{-3}}{25} = 4 \times 10^{-5} \cdot V$	1																			
<p>II-</p> <p>1- En multipliant par 0,4, on tire :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>t (min)</td> <td>0</td> <td>3</td> <td>6</td> <td>9</td> <td>12</td> <td>14</td> <td>18</td> <td>22</td> </tr> <tr> <td>$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$</td> <td>0</td> <td>4,2</td> <td>7,6</td> <td>10,8</td> <td>13,2</td> <td>14,4</td> <td>16,4</td> <td>18,0</td> </tr> </table> <p>2- La courbe $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}] = f(t)$.</p>	t (min)	0	3	6	9	12	14	18	22	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$	0	4,2	7,6	10,8	13,2	14,4	16,4	18,0	0,5	
t (min)	0	3	6	9	12	14	18	22												
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}] \times 10^4 \text{ mol.L}^{-1}$	0	4,2	7,6	10,8	13,2	14,4	16,4	18,0												
<div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p align="center">La courbe</p> </div>	1																			
<p>3- Le temps de demi-réaction est l'intervalle de temps au bout duquel la concentration de C₆H₅N₂Cl se réduit à sa moitié, c.à.d. le temps qui correspond à une concentration : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_{t_{1/2}} = 10 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (car $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_{\text{formé}} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl})_{\text{disparu}}$). D'où $t_{1/2} = 8,2$, d'après le graphe.</p> <p>4- a) La concentration initiale du réactif étant plus grande, la vitesse de formation de N₂ est donc plus élevée (facteur cinétique). Partant d'un même volume de 1L, on obtient alors un volume de diazote plus grand que 19 mL à t = 6 min.</p> <p>b) Puisque la solution est plus concentrée, le volume étant le même (1 L), elle contient alors un nombre de moles initial, du réactif, plus grand et par conséquent le volume d'azote à t infini est plus grand que celui du premier cas.</p>	1	On peut encore définir $t_{1/2}$ relativement à la qté maximale du produit																		
	0.75																			
	0,75																			

Troisième exercice (7 points)
Détartrant pour cafetière

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I-</p> <p>1- L'équation de la réaction de l'acide sulfamique avec l'eau est : $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$</p> <p>2- Pour faire la pesée : balance de précision (1/100). Pour préparer $V = 500$ mL : fiole jaugée de 500 mL. Pour prélever V_a : pipette jaugée de 10 mL. Pour verser NaOH : burette.</p> <p>3- Il s'agit d'une réaction entre un acide fort et une base forte, l'équation est alors :</p> $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2 H_2O.$ <p>4- Les espèces présentes à l'équivalence, autres que l'eau, sont Na^+ et A^- qui sont indifférentes par rapport à l'eau (milieu neutre). Le pH est donc égal à 7.</p>	<p>0.5</p> <p>4x0,25</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p>	
<p>II-</p> <p>1-</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin: 10px 0;"> <p align="center">Allure de la courbe représentant la variation du pH en fonction de V_b</p> </div>	<p>1</p>	
<p>2- À l'équivalence, on a :</p> $n_{H_3O^+} \text{ (initial dans le bécher)} = n_{HO^-} \text{ (versé).}$ <p>Or, dans une solution on a $n = CxV$. D'où : $C_a V_a = C_b V_{bE}$; on tire :</p> $C_a = \frac{4 \times 10^{-2} \times 10,4}{10} = 4,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>3- $n(HA) \text{ pur} = 4,16 \times 10^{-2} \times 0,5 = 2,08 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $m(HA) \text{ pur} = 2,08 \times 10^{-2} \times 97,1 = 2,02 \text{ g}$; et le pourcentage de pureté : $\% = \frac{2,02}{2,05} \times 100 = 98,53 \%$.</p>	<p>0,25</p> <p>0,75</p> <p>1</p>	
<p>III-</p> <p>1- La dilution dix fois exige que le volume final soit</p>	<p>1</p>	

<p>égal à 10 fois le volume initial. En plus, il faut utiliser une verrerie de précision, l'ensemble qui convient est l'ensemble 2 : pipette jaugée de 10 mL et une fiole jaugée de 100 mL.</p> <p>2-</p> <p>Puisque le dosage a lieu entre un acide fort et une base forte et puisque les deux ont été dilués 10 fois; le volume dosé de l'acide étant le même, alors le volume ajouté à l'équivalence ne change pas et sa valeur est 10,4mL. Le pH est donc égal à 7.</p>	<p>0,5</p>	<p>A l'équivalence</p> $V_{b(E)} =$ $\frac{C'_a \times V_a}{C'_b} = \frac{C_{a/10}}{C_{b/10}} \times V_a =$ $\frac{C_a}{C_b} \times V_a = \frac{4.16 \times 10^{-2}}{4 \times 10^{-2}} \times 10 = 10.4 \text{ ml.}$ <p>Donc le pH est de 7 pour un volume V_b ajouté = 10.4 ml.</p>
---	------------	---