

الاسم :  
الرقم :مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة : ساعتان

الجمعة 28 حزيران 2013

**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)**  
**Cinétique d'une réaction d'hydrolyse**

Un chlorure d'alkyle, R – Cl, réagit sur l'eau pour donner l'alcool 2-méthylpropan-2-ol, suivant une réaction lente et totale dont l'équation est la suivante :



On prépare un mélange en dissolvant 9,2 mmol de chlorure d'alkyle R – Cl dans 3 mL d'acétone.

A l'instant  $t = 0$ , on verse ce mélange dans un bécher contenant 50 mL d'eau distillée.

Le suivi cinétique, assuré par une méthode convenable, permet de dresser un tableau représentant la quantité de R – OH formé à des dates différentes de l'évolution du système réactionnel.

t (min)	2	5	10	15	20	30	40	50
n(R-OH) mmol	1,6	3,3	5,3	6,6	7,4	8,4	8,8	8,9

(Dans ce mélange, l'acétone joue le rôle d'un solvant et l'eau est en large excès).

**Donnée :** Le composé R – Cl est très soluble dans un mélange eau – acétone.

**1- Etude préliminaire**

1.1- L'acétone utilisée, de formule brute  $C_3H_6O$ , appartient à la famille des cétones.

Ecrire la formule semi-développée de ce composé et donner son nom systématique.

1.2- Préciser la classe de l'alcool formé dans la réaction d'hydrolyse de R – Cl.

1.3- Ecrire les formules semi-développées des alcools isomères de cet alcool.

**2- Suivi cinétique**

2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité de R – OH formé en fonction du temps :

$n(R - OH) = f(t)$  dans l'intervalle de temps :  $[0 - 50 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes :

1 cm pour 5 min en abscisses et 1 cm pour 1,0 mmol en ordonnées.

2.2- Déterminer la vitesse de formation de R – OH à  $t = 15 \text{ min}$ .

2.3- Comparer la vitesse de formation initiale de R – OH à celle trouvée à  $t = 15 \text{ min}$ .

2.4- Déterminer le temps de demi-réaction.

2.5- On reprend le même suivi réalisé ci- haut, mais avec une seule modification :

Le mélange (R – Cl + acétone) contient 5,0 mmol de R – Cl.

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation de la quantité de R – OH en fonction du temps :  $n(R - OH) = g(t)$ . Justifier.

## Deuxième exercice (7 points)

### L'acide méthanoïque

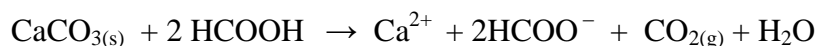
L'acide méthanoïque de formule HCOOH est un acide faible qui se présente sous forme d'un liquide incolore à odeur désagréable. Il est utilisé comme détartrant, dans la synthèse de quelques esters...

#### 1- Acide méthanoïque et le tartre

##### Données :

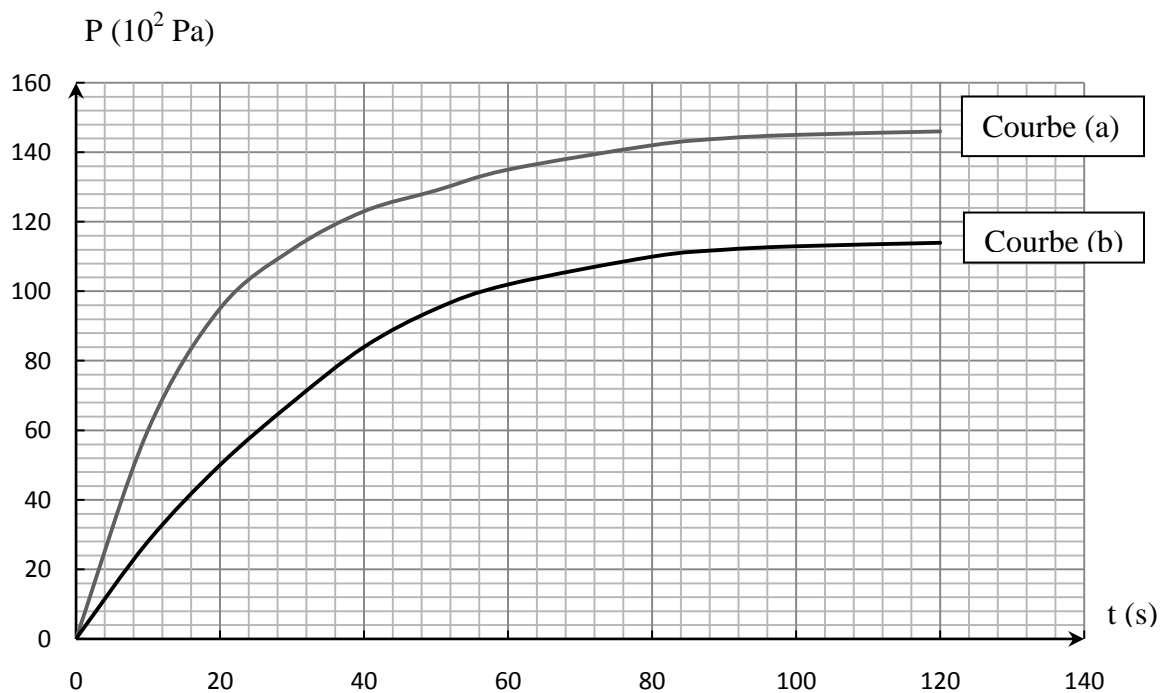
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;
- Le gaz  $\text{CO}_2$  est supposé parfait ;
- $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium. Lors d'un ajout d'une solution d'acide méthanoïque, on aura une réaction dont l'équation est :

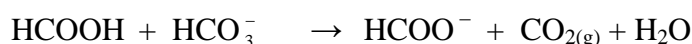
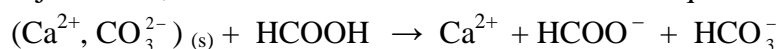


On verse un excès d'une solution d'acide méthanoïque dans un ballon contenant une masse  $m = 245 \text{ mg}$  de carbonate de calcium. Par une méthode appropriée, on mesure la pression  $P$  du gaz  $\text{CO}_2$  produit par cette réaction dans un volume  $V = 500 \text{ mL}$  et à une température constante de  $25^\circ\text{C}$ .

L'évolution de cette pression  $P$  au cours du temps est représentée par l'une des deux courbes (a) ou (b) suivantes :



1.1- L'équation, déjà donnée, est le bilan de deux réactions dont les équations sont :



1.1.1- Tirer des équations de ces deux réactions les couples acide-base mis en jeu.

1.1.2- Ecrire la formule de l'espèce amphotère (ampholyte) figurant dans ces couples.

1.1.3- Nommer la base conjuguée de l'acide méthanoïque.

1.2- Choisir, en justifiant, du graphe précédent la courbe correspondante à l'évolution de la pression P en fonction du temps.

## 2- Préparation d'un ester

### Données :

- Masse molaire en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{HCOOH}) = 46$  ;  $M(\text{butan-1-ol}) = 74$  et  $M(\text{ester}) = 102$  ;

- Masse volumique du butan-1-ol :  $\mu = 0,8 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  .

On chauffe un mélange de 30 g d'acide méthanoïque et un volume  $V = 38 \text{ mL}$  de butan-1-ol.

Après un certain temps, on arrête le chauffage et on dose la quantité d'acide restant. Le résultat du dosage donne une quantité d'acide restant égale à 0,40 mol.

2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques. Nommer l'ester obtenu.

2.2- Choisir des termes suivants ceux qui sont convenables pour caractériser cette réaction :  
athermique, endothermique, totale, lente et rapide.

2.3- Vérifier si le mélange initial des réactifs est stœchiométrique.

2.4- Déterminer le rendement de cette réaction.

2.5- On réalise les trois mélanges suivants :

Mélange	Rendement de la réaction à l'équilibre
Mélange 1 : 0,2 mol d'acide méthanoïque + 0,2 mol de butan-1-ol	$R_1$
Mélange 2 : 0,2 mol d'acide méthanoïque + 0,2 mol de butan-1-ol + quelques gouttes d'acide sulfurique concentré	$R_2$
Mélange 3 : 0,4 mol d'acide méthanoïque + 0,4 mol de butan-1-ol	$R_3$

Comparer  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ . Justifier.

### Troisième exercice (7 points)

#### Acide faible et base forte

On dispose, au laboratoire, de deux solutions aqueuses :

- Une solution ( $S_1$ ) d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration molaire  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;

- Une solution ( $S_2$ ) d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le but de cet exercice est de déterminer le  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  et d'étudier la réaction entre un acide faible et une base forte.

**Donnée :**

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

**Matériel disponible**

- Fioles jaugées : 100, 200 et 500 mL
- Agitateur magnétique et son barreau
- Bêchers : 100, 200 et 500 mL
- Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL
- Burettes graduées : 25 et 50 mL
- Eprouvettes graduées : 50, 100 et 250 mL

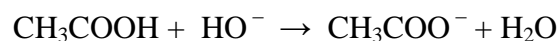
**1- Détermination du  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$**

La solution ( $S_1$ ) a été préparée en diluant une solution ( $S_0$ ) de concentration initiale  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH de la solution ( $S_1$ ) diluée donne une valeur de 3,55.

- 1.1- Choisir, en justifiant, de la liste ci-dessus, la verrerie indispensable à la préparation de la solution ( $S_1$ ).
- 1.2- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.
- 1.3- Montrer que le  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$  est égal à 4,78.

**2- Etude de la réaction entre un acide faible et une base forte**

On ajoute, progressivement, la solution acide ( $S_1$ ) dans un bécher contenant un volume  $V_2 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution basique ( $S_2$ ) en présence de quelques gouttes d'un indicateur coloré convenable. L'équation de la réaction qui a lieu est la suivante :



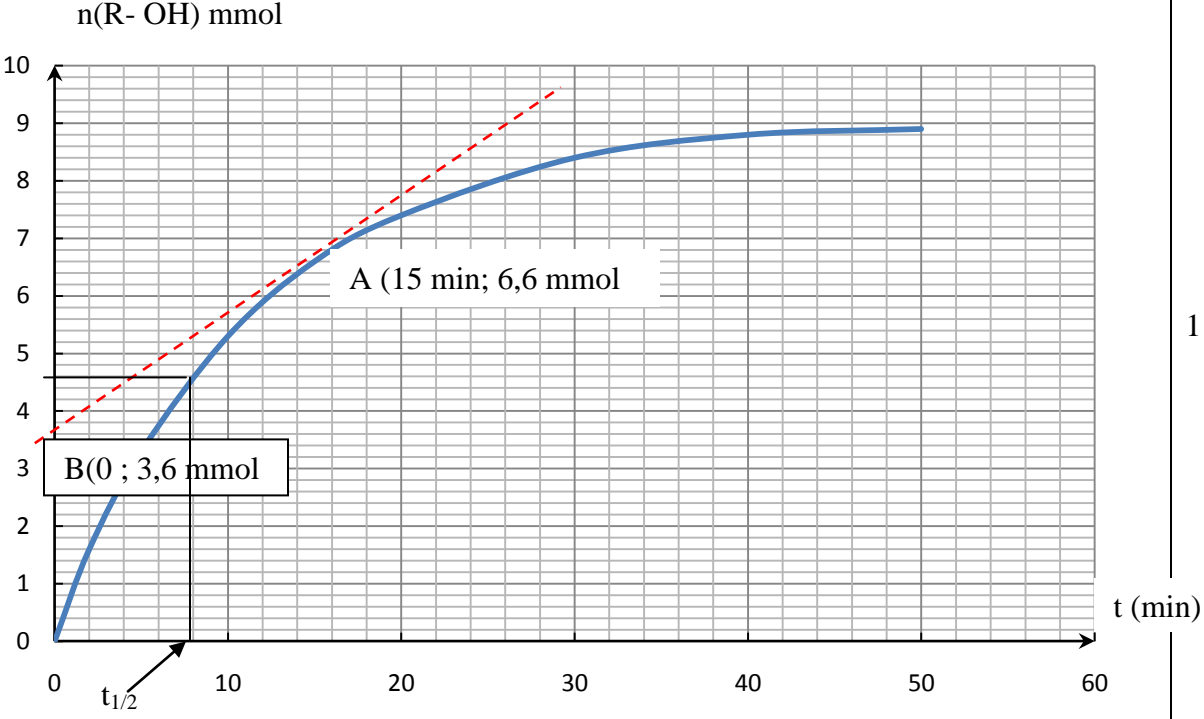
- 2.1- Justifier que cette réaction est totale.
- 2.2- Déterminer le volume  $V_E$  de la solution acide qu'il faut ajouter pour atteindre l'équivalence.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux indicateurs suivants celui qui est convenable pour repérer l'équivalence.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Rouge de méthyle	Rouge	4,2	6,2 Jaune
Phénolphthaléine	Incolore	8,2	10 rose violacé

- 2.4- Indiquer la variation de la couleur du mélange à l'équivalence.
- 2.5- On considère le cas où le volume  $V_1$  de la solution d'acide ajouté est inférieur à  $V_E$ .
  - 2.5.1- Préciser le réactif limitant.
  - 2.5.2- Etablir la relation liant le pH du mélange à  $C_1, V_1, V_2$  et  $V_E$
- 2.6- Déterminer le volume d'acide qu'il faut ajouter pour avoir un pH du mélange égal au  $pK_a$  du couple  $CH_3COOH / CH_3COO^-$ .



Premier exercice ( 6 points)  
Cinétique d'une réaction d'hydrolyse

Question	Réponse	Note
1.1	La formule semi-développée de ce composé est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ; son nom systématique est : propanone.	0.5
1.2	C'est un alcool tertiaire car le carbone fonctionnel est lié à 3 atomes de carbone.	0.5
1.3	Les formules semi-développées : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ ; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	0.75
2.1	La courbe est : 	1
2.2	La vitesse de formation de R – OH est: $v = \frac{dn(\text{ROH})}{dt}$ à t. Elle est égale au coefficient directeur de la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse 15 min. On choisit sur cette tangente deux points A et B ; A (0 ; 3,6) et B (15 ; 6,6). D'où, $v = \frac{6,6 - 3,6}{15 - 0} = 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}$ .	1

2.3	La vitesse initiale est plus grande que la vitesse à $t = 15$ min.	0.25
2.4	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la quantité formé de ROH atteint la moitié de sa valeur maximale. $n(\text{ROH}) \text{ formé à } t_{1/2} = \frac{n(\text{ROH}) \text{ max}}{2} = \frac{n(\text{RCl}) \text{ initial}}{2} = \frac{9,2}{2} = 4,6 \text{ mmol.}$ D'après le graphe, $t_{1/2} = 8$ min	1
2.5	Dans ce cas, la concentration du réactif R – Cl diminue et la vitesse de formation de ROH diminue. ([RCl] est un facteur cinétique). A tout instant $t$ , $n(\text{ROH})$ formé dans le 2 <sup>ème</sup> cas $<$ $n(\text{ROH})$ formé dans le 1 <sup>er</sup> cas ; avec $n(\text{ROH})$ formé ne dépasse pas la valeur 5 mmol. D'où l'allure de la courbe est la suivante :	1
<p style="text-align: center;"><math>n(\text{R-OH})</math> mmol</p> <p style="text-align: right;"><math>t</math> (min)</p>		

**Deuxième exercice (7points)**  
**L'acide méthanoïque**

Question	Réponse	Note
1.1.1	Les couples sont: $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ ; $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$	0.75
1.1.2	L'espèce amphotère est : $\text{HCO}_3^-$	0.25
1.1.3	Le nom de cette base est : ion méthanoate.	0.25
1.2	$n(\text{CO}_2) \text{ formé à la fin} = n(\text{CaCO}_3) \text{ initial} = \frac{m(\text{CaCO}_3) \text{ initial}}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{0,245}{100} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ D'après l'équation des gaz parfaits, $P(\text{CO}_2) \text{ à la fin} = \frac{n(\text{CO}_2) \text{ formé} \times R \times T}{V} = \frac{2,45 \cdot 10^{-3} \times 8,3 \times 298}{500 \cdot 10^{-6}} = 121,19 \cdot 10^2 \text{ Pa}$	1.25

	D'après le graphe, on remarque que la courbe (a) a dépassé cette valeur de la pression tandis que l'évolution de la pression dans la courbe (b) s'arrête avant cette valeur. Donc, la courbe (b) est convenable pour cette étude.	
2.1	L'équation de cette réaction est : $\text{HCOOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Le nom de l'ester est: méthanoate de butyle.	1
2.2	Cette réaction est athermique et lente.	0.5
2.3	$R_{\text{acide}} = n(\text{acide}) \text{ initial} / 1 = \frac{m(\text{acide}) \text{ initiale}}{M(\text{acide})} = \frac{30}{46} = 0,65;$ $R_{\text{alcool}} = n(\text{alcool}) \text{ initial} / 1 = \frac{m(\text{alcool}) \text{ initiale}}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu(\text{alcool}) \times V(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{38 \times 0,8}{74} = 0,41.$ Le mélange n'est pas stœchiométrique car : $R_{\text{acide}} \neq R_{\text{alcool}}$ .	1
2.4	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ exp é r i m e n t a l}}{n(\text{ester}) \text{ thé o r i q u e}} = \frac{n_1}{n_2}$ avec $n_1 = n(\text{acide}) \text{ initial} - n(\text{acide restant}) = 0,65 - 0,40 = 0,25 \text{ mol}$ et $n_2 = n(\text{réactif}) \text{ limitant} = 0,41 \text{ mol}$ . D'où $R = 0,61$ soit un rendement de 61 % .	1
2.5	$R_1 = R_2$ car l'acide sulfurique joue le rôle d'un catalyseur (rôle cinétique) et n'a pas d'effet sur le rendement de la réaction. $R_1 = R_3$ car le mélange initial des deux réactifs est équimolaire dans les deux mélanges.	1

**Troisième exercice (7 points)**  
**Acide faible et base forte**

Question	Réponse	Note
1.1	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne varie pas : $C_o \cdot V_o = C_1 \cdot V$ avec $V_o$ est le volume à prélever de la solution initiale et $V$ est le volume à préparer. D'où $\frac{V}{V_o} = \frac{C_o}{C_1} = \frac{0,5}{5 \cdot 10^{-3}} = 100$ ; il faut choisir une pipette jaugée de 5 mL et une fiole jaugée de 500 mL ( et un bécher pour y mettre l'échantillon de la solution $S_o$ )	1
1.2	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0.5
1.3	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Solution obtenue $C_1 - x$ excès $x$ $x$ Avec $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,55} = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ La constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_1 - x} = \frac{(2,8 \cdot 10^{-4})^2}{5 \cdot 10^{-3} - 2,8 \cdot 10^{-4}} = 1,66 \cdot 10^{-5}$ D'où $\text{p}K_a = -\log K_a = 4,78$ .	1
2.1	Constante de cette réaction : $K_r = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)} = 10^{14 - 4,78} > 10^4$ ; donc cette réaction est totale.	0.75



2.2	A l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ ajouté = $n(\text{HO}^-)$ initial dans le bécher $C_1 \cdot V_E = C_2 \cdot V_2 ; V_E = \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{5 \cdot 10^{-3}} = 24 \text{ mL.}$	0.75
2.3	A l'équivalence, le milieu est basique (présence de $\text{Na}^+$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_2\text{O}$ ). l'indicateur convenable est la phénolphthaléine car sa zone de virage se trouve dans le domaine basique.	0.5
2.4	A l'équivalence, le mélange passe du rose violacé à l'incolore.	0.5
2.5.1	Comme $V_1 < V_E$ , le réactif limitant est le réactif ajouté ; c'est l'acide éthanóïque.	0.5
2.5.2	Le pH du mélange est imposé par la base la plus forte : ion $\text{OH}^-$ $[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} - n(\text{HO}^-)_{\text{réagissant}}}{V_1 + V_2} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} - n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{ajouté}}}{V_1 + V_2}$ Avec $n(\text{HO}^-)_{\text{initial}} = C_2 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_E$ . D'où $\text{pH} = 14 + \log \frac{C_1(V_E - V_1)}{V_1 + V_2}$	0.75
2.6	Pour avoir un pH égal au $\text{pK}_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ , il faut que : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{HO}^- & \rightarrow & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Etat initial} & C_1 \cdot V(\text{ajouté}) & & C_2 \cdot V_2 & & - & & \text{solvant} \\ \text{Solution obtenue} & C_1 \cdot V(\text{ajouté}) - C_2 \cdot V_2 & & 0 & & C_2 \cdot V_2 & & \end{array}$ D'où : $C_1 \cdot V(\text{ajouté}) - C_2 \cdot V_2 = C_2 \cdot V_2$ et $V(\text{ajouté}) = 2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{C_1} = 48 \text{ mL.}$	0.75