

الاسم:
الرقم:مسابقة في الكيمياء
المدة ساعتان

السبت 29 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 (7 points)
Identification de composés organiques

Dans cet exercice, on va identifier deux composés organiques : un liquide (A) de formule brute C_2H_xO et une monoamine primaire saturée non cyclique (B), dans le but d'étudier leur action sur l'acide éthanoïque.

1- Identification du composé (A)

1.1- Ecrire les formules semi-développées possibles des composés de formule brute C_2H_xO .

1.2- Dans le but d'identifier (A), on réalise les deux activités expérimentales suivantes :

N° de l'activité	Activité expérimentale	Résultat
1	On ajoute au composé (A) un excès d'une solution de permanganate de potassium en milieu acide.	On obtient un composé organique (C) qui, dissous dans l'eau, donne une solution de pH nettement inférieur à 7.
2	On chauffe légèrement un mélange de (A) et de chlorure de thionyle	Un mélange gazeux se dégage et il y a formation d'un composé organique chloré.

Considérer chacun de ces deux résultats et préciser s'il permet d'identifier le composé organique (A).

2- Identification du composé (B)

Donnée :

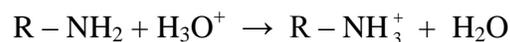
Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: $M(H) = 1$; $M(C) = 12$ et $M(N) = 14$.

On dissout une masse $m = 3,70$ g de l'amine (B) dans de l'eau distillée de façon à obtenir 500 mL d'une solution (S).

On dose un volume $V_1 = 20,0$ mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,20$ mol.L⁻¹, en présence d'un indicateur coloré convenable.

Le virage de cet indicateur se produit quand on a versé un volume $V_E = 10,2$ mL d'acide.

L'équation de la réaction de dosage est :



2.1- Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S).

2.2- Déduire la masse molaire de l'amine (B).

2.3- Montrer que sa formule brute est $C_4H_{11}N$.

2.4- Ecrire les formules semi-développées possibles de (B).

2.5- Identifier (B) sachant que sa chaîne carbonée est linéaire (non ramifiée) et ne possède pas de carbone asymétrique.

3- Action de l'acide éthanoïque sur (A) et (B)

On réalise les deux expériences suivantes :

Expérience 1 : On chauffe un mélange d'acide éthanoïque et du composé (A) ; un ester d'odeur fruitée se forme.

Expérience 2 : On chauffe un mélange d'acide éthanoïque et du composé (B) ; un amide se forme.

3.1- Donner deux caractéristiques de la réaction réalisée dans l'expérience 1.

3.2- Identifier l'amide obtenu dans l'expérience 2.

3.3- Ecrire la formule semi-développée d'un composé organique qui peut remplacer l'acide éthanoïque dans les deux expériences 1 et 2. Nommer le.

Deuxième exercice (7 points) Réactions acido-basiques

On numérote quatre flacons et on introduit dans chacun d'eux une solution aqueuse d'une des espèces citées ci-après.

Numéro du flacon	Espèce chimique	
	Nom	Formule
1	Fluorure d'hydrogène	HF
2	méthanoate de sodium	HCOONa
3	Ammoniac	NH ₃
4	Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl

Ces solutions ont toutes la même concentration molaire C.

Données :

Couple Acide / base	NH ₄ ⁺ / NH ₃	HF / F ⁻	HCOOH / HCOO ⁻
pK _a	9,2	3,2	3,8

• Le méthanoate de sodium et le chlorure d'ammonium sont deux composés ioniques très solubles dans l'eau.

1- Classer les quatre solutions, données ci-haut, en solutions acides et basiques.

2- Préparation de la solution du flacon 3

La solution du flacon 3 (de concentration C) a été préparée à partir d'une solution commerciale d'ammoniac dont l'étiquette porte les indications suivantes :

Pourcentage en masse = 25% ; masse volumique: $\mu = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$; $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$.

On prélève de cette solution commerciale un volume $V_0 = 1,5 \text{ mL}$ et on lui ajoute de l'eau distillée de façon à obtenir une solution de volume $V = 2,0 \text{ L}$.

2.1- Déterminer la concentration molaire C_0 de la solution commerciale.

2.2- Montrer que la concentration C est égale à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 2.3- Choisir de la verrerie suivante celle qui est indispensable à la préparation de la solution du flacon 3 :
Pipette jaugée de 2 mL, éprouvette graduée de 2 mL, pipette graduée de 2 mL, éprouvette graduée de 2 L et fiole jaugée de 2 L.

3- Etude de la solution du flacon 1

- 3.1- Ecrire l'équation de la réaction entre HF et l'eau.
3.2- Déterminer le coefficient d'ionisation de HF dans la solution du flacon 1.
(On néglige $[F^-]$ devant la concentration C).

4- Mélange de deux solutions

On mélange un volume $V_1 = 40$ mL de la solution du flacon 1 (solution de HF) et un volume $V_2 = 30$ mL de la solution du flacon 3 (solution de NH_3). L'équation de la réaction qui a lieu est la suivante :



- 4.1- Justifier que cette réaction est totale.
4.2- Préciser le réactif limitant.
4.3- Déduire le pH du mélange obtenu.

Troisième exercice (6 points) Cinétique de l'oxydation du propan-2-ol

L'oxydation du propan-2-ol par les ions permanganate en milieu acide est lente et totale.
L'équation de cette réaction est la suivante :

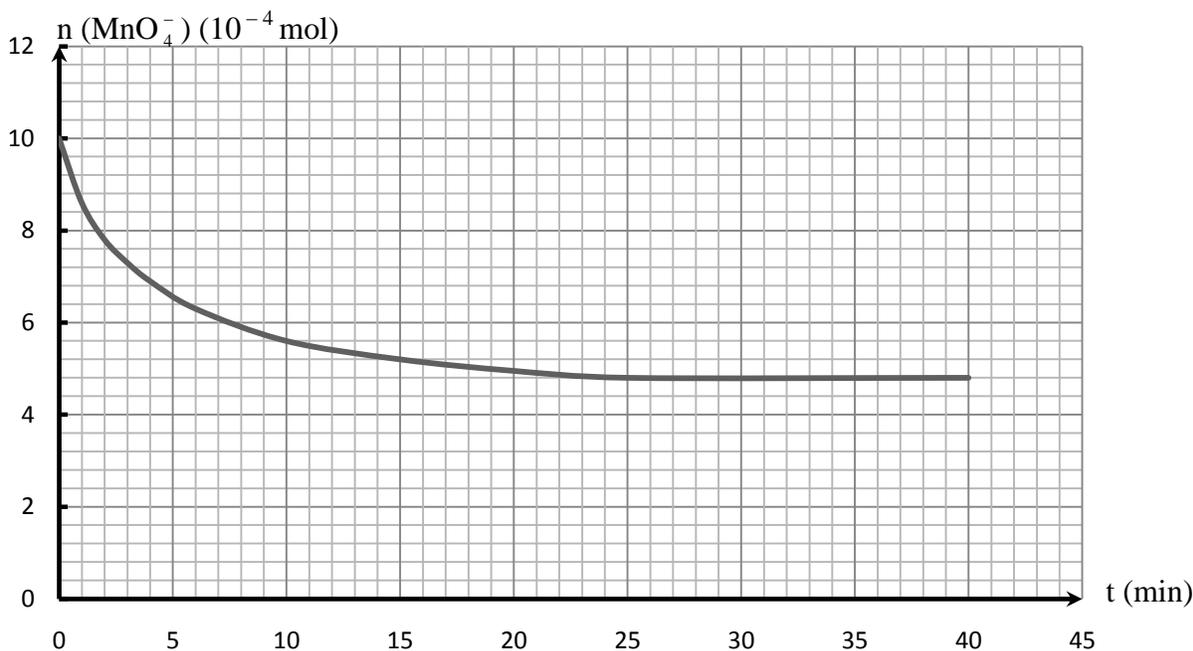


L'étude cinétique de cette transformation est étudiée en dosant les ions permanganate restant, à tout instant t, par une solution de sulfate de fer (II).

Mode opératoire

- On dispose de huit béchers contenant chacun un volume $V_0 = 10$ mL d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (excès d'une solution d'acide sulfurique).
- À l'instant $t = 0$, on ajoute 2 gouttes de propan-2-ol au contenu de chaque bécher qu'on place sous agitation magnétique.
- A un instant $t_1 = 1$ min, on immerge rapidement un de ces béchers dans un bain d'eau glacée et on dose les ions permanganate restant par une solution de sulfate de fer (II).
- On refait l'opération précédente avec les autres béchers aux différentes dates indiquées dans le graphe ci-après.

Les différents dosages, déjà réalisés, permettent de tracer la courbe, ci-après, représentant la variation de la quantité restante des ions permanganate en fonction du temps.



1- Identification du composé $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

- 1.1- Préciser la famille chimique du composé organique produit dans la réaction 1.
- 1.2- Identifier ce composé organique.

2- Etude préliminaire

2.1- À partir de la courbe donnée ci-haut, déduire que le propan-2-ol est le réactif limitant de la réaction 1.

2.2- Etablir la relation suivante : $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t = \frac{5}{2} [1,0 \cdot 10^{-3} - n(\text{MnO}_4^-)_t]$.

où $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t$ est la quantité formée (en mol) de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ à t et $n(\text{MnO}_4^-)_t$ est la quantité restante (en mol) des ions MnO_4^- au même instant t dans chacun des huit béchers.

2.3- Indiquer le but d'immerger chaque bécher dans un bain d'eau glacée avant de réaliser le dosage.

3- Etude cinétique

3.1- Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions MnO_4^- dans l'intervalle de temps : $[0 - 10 \text{ min}]$.

3.2- Une des valeurs données ci-après représente le temps de demi-réaction de la réaction de l'oxydation du propan-2-ol : $t = 25 \text{ min}$, $t = 12,5 \text{ min}$ et $t = 2,5 \text{ min}$.

Choisir la valeur convenable. Justifier.

3.3- On reprend le mode opératoire réalisé ci-haut avec une seule modification : on ajoute 4 gouttes de propan-2-ol au contenu de chaque bécher (sans variation notable du volume V_0).

Vérifier si la quantité restante des ions permanganate à $t = 6 \text{ min}$ est inférieure, égale ou supérieure à $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

أسس تصحيح مسابقة الكيمياء

Premier exercice (7 points)
Identification de composés organiques

Question	Réponse	Note
1.1	les formules semi-développées possibles sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ et $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	0.75
1.2	Premier résultat: Le pH de la solution aqueuse de (C) est inférieur à 7 ; (C) est un acide. (C) provient de l'oxydation ménagée de (A) ; (A) peut être l'éthanol ou l'éthanal. Deuxième résultat : Le produit organique est chloré ; un chlore du chlorure de thionyle remplace un groupe hydroxyle. Donc (A) est l'éthanol de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$.	1
2.1	A l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+) \text{ versé} = n(\text{R} - \text{NH}_2) \text{ présent dans } V_1$ $C_2 \cdot V_E = C_1 \cdot V_1$; $C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{0,20 \cdot 10,2}{20} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.2	$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B}) \text{ dissous dans } 500 \text{ mL}}{n(\text{B}) \text{ dissous dans } 500 \text{ mL}} = \frac{3,7}{0,10 \cdot 0,5} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.	0.75
2.3	(B) est une monoamine saturée non cyclique ; sa formule générale est $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$. $M(\text{B}) = 14n + 17 = 74$, d'où $n = 4$. donc sa formule brute est $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.	0.5
2.4	Les formules semi-développées possibles de (B) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
2.5	La chaîne linéaire de (B) est non ramifiée et ne contient pas un carbone asymétrique ; (B) est butan-1-amine (de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$).	0.5
3.1	Deux caractéristiques de la réaction réalisée dans l'expérience 1 : lente et limitée	0.5
3.2	La formule de l'amide obtenu est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Son nom est : N-butyléthanamide.	0.75
3.3	Ce composé peut avoir la formule : $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$ Son nom est l'anhydride éthanoïque	0.5

Deuxième exercice (7 points)

Question	Réponse	Note
1	Les solutions acides : solution de HF et solution de chlorure d'ammonium. Les solutions basiques : solution de méthanoate de sodium et solution d'ammoniac	1
2.1	La concentration C_o de la solution commerciale est : $C_o = \frac{n(NH_3) \text{ apporté}}{V(\text{solution})}$; D'après : $\% \text{ en masse} = \frac{m(NH_3) \text{ apporté}}{m(\text{solution})} \times 100 = 25$ et $\mu(\text{solution}) = \frac{m(\text{solution})}{V(\text{solution})} = 0,91 \text{ g/mL}$ et $M(NH_3) = \frac{m(NH_3)}{n(NH_3)} = 17 \text{ g.mol}^{-1}$; on peut déduire la relation : $C_o = \frac{\% \text{ en masse} \times \mu(\text{solution}) \times 10}{M(NH_3)} = 13,4 \text{ mol.L}^{-1}$.	1.25
2.2	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas. $C_o \cdot V_o = C \cdot V$; $C = \frac{C_o \cdot V_o}{V} = \frac{13,4 \cdot 1,5}{2000} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.75
2.3	On choisit la pipette graduée de 2 mL pour prélever le volume V_o et la fiole jaugée de 2 L pour préparer le volume V.	0.5
3.1	L'équation de la réaction entre HF et l'eau est : $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$	0.5
3.2	Par définition : $\alpha = \frac{n(\text{HF})_{\text{ionisé}}}{n(\text{HF})_{\text{initial}}} = \dots = \frac{[F^-]}{C}$ $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$ Etat initial C solvant - - Etat d'équilibre C - C α solvant C α C α (solution obtenue) $K_a = K_{(\text{réaction})} = \frac{[F^-] \cdot [H_3O^+]}{[HF]} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = C \cdot \alpha^2$; d'où $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-3,8}}{10^{-2}}} = 0,12$	1
4.1	La constante K_r de cette réaction $K_r = 10^{pK_a(NH_4^+ / NH_3) - pK_a(HF / F^-)} = 10^{9,2 - 3,2} = 10^6 > 10^4$; donc cette réaction est totale.	0.5
4.2	$R_{HF} = n(\text{HF})_{\text{initial}} / 1 = C \cdot V_1 = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-4}$. $R_{NH_3} = n(NH_3)_{\text{initial}} / 1 = C \cdot V_2 = 3 \cdot 10^{-4} < R_{HF}$; donc NH_3 est le réactif limitant.	0.5
4.3	$HF + NH_3 \rightarrow F^- + NH_4^+$ Etat initial (mol) $4 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$ - - Etat final (mol) $4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ 0 $3 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-4}$ $pH(\text{solution}) = pK_a(HF / F^-) + \log \frac{[F^-]}{[HF]}$	1

	$\text{avec } \log \frac{[F^-]}{[HF]} = \log \frac{3 \cdot 10^{-4}}{\frac{70 \cdot 10^{-3}}{10^{-4}}} = \log 3 \text{ d'où } \text{pH} = 3,2 + \log 3 = 3,7.$	
--	---	--

Troisième exercice (6 points)

Question	Réponse	Note
1.1	C ₃ H ₆ O provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire ; il appartient à la famille de cétone.	0.75
1.2	La formule semi-développée est : CH ₃ – CO – CH ₃ , c'est la propanone.	0.75
2.1	La réaction d'oxydation du propan-2-ol est totale et les ions H ⁺ sont en excès. D'après le graphe, on atteint la fin de la réaction (t = 25 min) et les ions MnO ₄ ⁻ ne s'épuisent pas totalement. Donc le propan-2-ol est le réactif limitant.	0.75
2.2	$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_t = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) \text{ réagissant à } t = \frac{5}{2} [n(\text{MnO}_4^-)_{\text{initial}} - n(\text{MnO}_4^-)_t]$ $= \frac{5}{2} [(1,0 \cdot 10^{-3} - n(\text{MnO}_4^-)_t)] .$	0.75
2.3	L'immersion dans l'eau glacée provoque un brusque abaissement de la température ce qui bloque la réaction d'oxydation du propan-2-ol.	0.5
3.1	La vitesse moyenne de disparition des ions MnO ₄ ⁻ est : $v(\text{MnO}_4^-) = -\frac{\Delta(\text{MnO}_4^-)}{\Delta t} = -\frac{n(\text{MnO}_4^-)_{10\text{min}} - n(\text{MnO}_4^-)_0}{10} = \frac{(10 - 5,6) \times 10^{-4}}{10}$ $= 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$	1
3.2	t = 25 min et t = 12,5 min ne peuvent pas être le temps de demi-réaction car le premier représente la fin de la réaction et le second est $\frac{t_\infty}{2}$. Donc, t _{1/2} = 2,5 min.	0.75
3.3	Le nombre de moles de propan-2-ol a augmenté dans un volume constant donc sa concentration va augmenter . La concentration de propan-2-ol est un facteur cinétique, plus cette concentration est plus élevée plus la vitesse de transformation de ces ions est plus grande. n(MnO ₄ ⁻) restant dans le deuxième cas < n(MnO ₄ ⁻) restant dans le premier cas qui est égal 6,3 · 10 ⁻⁴ mol.	0.75