

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 (7 points)**  
**Acide benzoïque et benzoate de sodium**

L'acide benzoïque ( $C_6H_5COOH$ ) et le benzoate de sodium ( $C_6H_5COONa$ ) sont utilisés comme conservateurs alimentaires surtout dans les boissons rafraîchissantes sans alcool. Le but de cet exercice est l'étude du comportement de ces deux composés en solution aqueuse.

**Données :**

- Cette étude est réalisée à 25 °C.
- Solubilité de l'acide benzoïque :  $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  
acide benzoïque  $M_1 = 122$  ; benzoate de sodium  $M_2 = 144$ .
- Le benzoate de sodium est un composé ionique très soluble dans l'eau.
- Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .
- $pK_a (C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$ .

**I- Solution aqueuse de benzoate de sodium**

On dissout une masse  $m = 0,36 \text{ g}$  de benzoate de sodium dans l'eau distillée de manière à obtenir un volume  $V$  d'une solution de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le pH de cette solution est égal à 8,1.

- 1- Choisir, de la liste du matériel disponible citée ci-dessous, l'ensemble indispensable à cette préparation. (Un calcul préalable est nécessaire).
  - Balance de précision.
  - Epprouvettes graduées: 50, 100 et 250 mL.
  - Entonnoir.
  - Fioles jaugées : 50, 250 et 500 mL.
  - Spatule.
  - Verre de montre.
- 2- Écrire l'équation de la réaction entre l'ion benzoate et l'eau.
- 3- Déterminer le degré de conversion de l'ion benzoate en acide benzoïque.

**II- Vérification de la solubilité de l'acide benzoïque**

On introduit une masse  $m'$  d'acide benzoïque dans un bécher contenant de l'eau distillée. On agite le contenu du bécher; de petits grains restent en suspension. Après filtration du mélange, on obtient une solution qu'on note (S).

On dose un volume  $V_a = 20$  mL de (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{bE} = 13,6$  mL.

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- On dispose, au laboratoire, des deux indicateurs suivants :
  - Hélianthine dont la zone de virage est : rouge 3,1 – orange – 4,4 jaune.
  - Phénolphthaléine dont la zone de virage est : incolore 8,2 – rose – 10 rouge violacé.
- a) Choisir, en justifiant, l'indicateur convenable pour ce dosage.
- b) Expliquer comment détecter l'équivalence dans ce dosage.
- 3- Déterminer la concentration  $C_a$  de la solution (S).
- 4- Vérifier la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque ( $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ).

### **III- Préparation d'un mélange de deux solutions : acide benzoïque et benzoate de sodium**

On mélange un volume  $V_1$  d'une solution d'acide benzoïque de concentration  $C_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2$  d'une solution de benzoate de sodium de concentration  $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution tampon de volume  $V = 300$  mL et de  $\text{pH} = 4,0$ .

- 1- Donner les caractéristiques de cette solution.
- 2- Déterminer  $V_1$  et  $V_2$ .

#### **Deuxième exercice (7 points) Identification d'un ester**

L'analyse d'un échantillon d'un ester (A) de formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$  donne les pourcentages massiques suivants : C = 54,5 % et H = 9,1 %.

L'objectif de cet exercice est l'identification de (A).

#### **Donnée :**

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  et  $M_O = 16$

#### **I- Formule moléculaire et isomères de (A)**

- 1- Déterminer la formule moléculaire de (A).
- 2- Écrire les formules semi-développées des esters isomères de (A).
- 3- Donner la formule semi-développée d'un isomère de fonction de (A) et donner son nom.

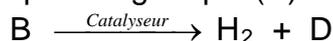
#### **II- Réaction d'hydrolyse de (A)**

On fait l'hydrolyse de 0,02 mol de (A) avec 0,02 mol de ( $\text{H}_2\text{O}$ ), en présence d'un catalyseur convenable. On atteint un état d'équilibre chimique.

- 1- Écrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse en représentant (A) par  $\text{R} - \text{COOR}'$ .
- 2- Dresser un tableau qui représente l'état initial et l'état d'équilibre de cette hydrolyse en fonction de la quantité de matière,  $x$ , de l'alcool (B) formé à l'équilibre.
- 3- La constante d'équilibre de cette réaction d'hydrolyse est égale à 0,25. Montrer que  $x = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

### III- Identification de (A)

La déshydrogénation catalytique, de la quantité de (B) formé à l'équilibre, conduit à la formation de 387 mg d'un composé organique (D) selon l'équation suivante :

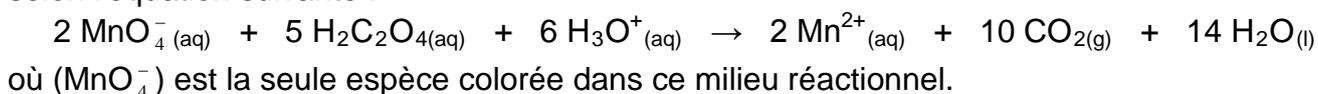


Le composé (D) réduit la liqueur de Fehling.

- 1- Préciser la famille de (D) et la classe de l'alcool (B).
- 2- Déterminer la masse molaire de (D) et celle de (B).
- 3- Déduire les formules semi-développées de B, et A et donner leurs noms.

### Troisième exercice (6 points) Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate

Les ions permanganate ( $MnO_4^-$ ) réagissent avec l'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ) en milieu acide selon l'équation suivante :



**Donnée** :  $MnSO_4$  est un composé ionique soluble dans l'eau.

#### I- Facteurs cinétiques

Pour étudier l'effet de quelques facteurs cinétiques sur la vitesse de cette réaction, on réalise les trois mélanges ci-dessous :

(Pour chacun des mélanges, la solution de permanganate de potassium est introduite à  $t = 0$ ).

	Mélange (A)	Mélange (B)	Mélange (C)
$H_2C_2O_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
$H_2SO_4$ concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	0	60 mL	0
Température $\theta$	20 °C	20 °C	40 °C
$KMnO_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
$\Delta t$	$\Delta t_{(A)} = 140 \text{ s}$	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(C)} = 22 \text{ s}$

$\Delta t$  est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Interpréter la décoloration de la solution à la fin de la réaction.
- 2- En se référant aux résultats du tableau ci-dessus :
  - a) En comparant les états initiaux des mélanges :
    - A et B d'une part,
    - A et C d'autre part,indiquer le facteur cinétique étudié dans chaque cas.
  - b) Déduire l'effet de chaque facteur sur la vitesse de la réaction.
  - c) Préciser la condition expérimentale la plus convenable qu'il faut assurer pour qu'on puisse doser la solution d'acide oxalique de concentration  $C_1$  par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration  $C_3$ .

## II- Étude du mélange (B)

On réalise, à la même température  $\theta = 20\text{ °C}$ , les deux mélanges suivants :  
(Pour le mélange (D), la solution de permanganate de potassium et les grains de  $\text{MnSO}_4$  sont introduits à  $t = 0$ )

	Mélange (B)	Mélange (D)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	60 mL	60 mL
Température $\theta$	20 °C	20 °C
$\text{KMnO}_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
	-	Quelques grains de $\text{MnSO}_4$
$\Delta t$	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(D)} = 50 \text{ s}$

$\Delta t$  est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Déduire de cette étude le rôle des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans le mélange (D).
- 2- Calculer les concentrations initiales dans le mélange (B) :  $[\text{MnO}_4^-]_0$  et  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ .  
Déduire la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $t = 190 \text{ s}$ .
- 3- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation  $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$  dans (B) dans l'intervalle du temps (0 – 190 s).

Premier exercice (7 points)  
Acide benzoïque et benzoate de sodium

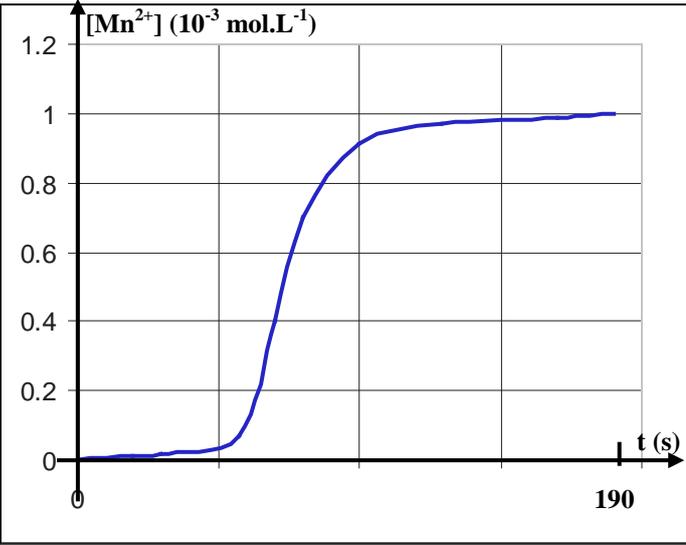
Réponse attendue	Note	Commentaire
<b>I- Solution aqueuse de benzoate de sodium</b>		
1- Calcul de V : $V(\text{solution}) = \frac{n(\text{soluté})}{C} = \frac{m(\text{soluté})}{M(\text{soluté}) \cdot C} = \frac{0,36}{144 \cdot 10^{-2}} = 0,25 \text{ L ou } 250 \text{ mL.}$ l'ensemble à choisir est : balance de précision, spatule et verre de montre pour peser la masse m ; entonnoir et fiole jaugée de 250 mL pour dissoudre m et préparer (S).	1	
2- L'équation de cette réaction est : $C_6H_5COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COOH + HO^-$	0,5	
3- La valeur du pH permet de calculer $[HO^-]$ : $pH = pK_e + \log [HO^-]$ $8,1 = 14 + \log [HO^-]$ et $[HO^-] = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	1	
$\alpha = \frac{n(C_6H_5COO^-)_{\text{converti}}}{n(C_6H_5COO^-)_{\text{initial}}} = \dots = \frac{[HO^-]}{C} = \frac{1,26 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,26 \times 10^{-4}$		
<b>II- Vérification de la solubilité de l'acide benzoïque</b>		
1- L'équation de la réaction de dosage est : $C_6H_5COOH + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$	0,5	
2- a) S'agissant d'un dosage entre un acide faible et une base forte, le pH, à l'équivalence, est supérieur à 7 (milieu basique). L'indicateur qui convient est donc la phénolphthaléine dont la zone de virage est comprise entre 8,2 et 10.	0,5	
b) La solution additionnée de quelques gouttes de phénolphthaléine est incolore, la première goutte de la base ajoutée qui rend la solution rose indique l'équivalence, qui est ainsi détectée à une goutte près.	0,5	
3- À l'équivalence, on a : $n(C_6H_5COOH) \text{ dans } V_a = n(HO^-) \text{ dans } V_{bE}.$ $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}. \text{ D'où : } C_a = \frac{3,0 \times 10^{-2} \times 13,6}{20} = 2,04 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	0,75	
4- La solubilité $s = C_a \times M = 2,04 \times 10^{-2} \times 122 = 0,249 \text{ g.L}^{-1}$ . La solubilité donnée ( $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) est donc vérifiée.	0,75	
<b>III- Mélange de deux solutions : acide benzoïque et benzoate de sodium</b>		
1- Le pH de cette solution tampon varie très peu par dilution ou par addition d'une quantité modérée d'un acide fort ou d'une base forte.	0,5	
2- Les quantités introduites initialement de $C_6H_5COO^-$ et de $C_6H_5COOH$ se conservent dans la solution obtenue.		



$K = \frac{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]} = \frac{x^2}{(0,02 - x)^2} = 0,25; \frac{x}{0,02 - x} = 0,5 \text{ et}$ <p><b>x = 6,67x10<sup>-3</sup> mol.</b></p> <p><b>III- Identification de (A)</b></p> <p>1- (D) est obtenu par déshydrogénation d'un alcool (B) et réduit la liqueur de Fehling, il est donc un aldéhyde. (B) donne par déshydrogénation un aldéhyde, (B) est donc primaire.</p> <p>2- D'après l'équation, on a : n (D) formé = n (B) initial</p> $n(\text{D}) = \frac{m(\text{D})}{M(\text{D})} = \frac{387 \times 10^{-3}}{M(\text{D})} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ . D'où :}$ $M(\text{D}) = \frac{387 \times 10^{-3}}{6,67 \times 10^{-3}} = \mathbf{58,0 \text{ g.mol}^{-1}}.$ <p>La masse molaire de (B) est alors : M (B) = M(D) + M(H<sub>2</sub>) = 58 + 2 = <b>60 g.mol<sup>-1</sup></b>.</p> <p>3- (B) est un alcool saturé de formule générale C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O (car il provient de l'hydrolyse d'un ester de formule C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>), de masse molaire M = 14 n + 18 = 60. D'où : n = <math>\frac{60 - 18}{14} = 3</math>. La formule moléculaire de (B) est alors C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O.</p> <p>Sa formule semi-développée est : CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>OH ; c'est le propan-1-ol.</p> <p>L'acide a comme nombre d'atomes de carbone : 4 – 3 = 1. Il est donc : H – COOH. La formule semi-développée de (A) est : H – COOCH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub> c'est le méthanoate de propyle.</p>	<p>0,75</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>1</p> <p>0,5</p> <p>2x0,25</p> <p>0,75</p>	
--	---	--

**Troisième exercice (6 points)**  
**Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p><b>I- Facteurs cinétiques</b></p> <p>1- Dans chacun de ces mélanges, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> est la seule espèce colorée. A la fin de la réaction, Il y a disparition totale de cette espèce et formation d'espèces incolores; ceci interprète la décoloration de la solution.</p> <p>2- Par comparaison des états initiaux, on constate que :</p> <p>* pour les deux mélanges (A) et (B), le facteur cinétique mis en jeu est la concentration des réactifs, car la seule différence entre ces deux mélanges est le volume de 60 mL d'eau distillée ajoutée dans (B);</p> <p>* pour (A) et (C), le facteur cinétique mis en jeu est la température, car les autres grandeurs sont identiques;</p> <p><u>Remarque</u> : pour (B) et (C) il y a deux variables : la concentration et la température.</p> <p>3- Pour (A) et (B), on trouve que lorsque la concentration des réactifs est plus grande dans le mélange (A), le temps nécessaire à l'obtention de la décoloration (Δt) est plus court, la vitesse est alors plus grande. On tire que la vitesse</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p>	

<p>augmente lorsque la concentration des réactifs augmente.          Pour (A) et (C), on constate que le temps nécessaire à l'obtention de la décoloration diminue lorsque la température augmente. On tire que la vitesse augmente lorsque la température augmente.</p>	0,5	
<p>4- Une réaction de dosage doit être, entre autres, rapide. On tire qu'il faut réaliser le dosage de la solution d'acide oxalique de concentration <math>C_1</math> par une solution acidifiée de <math>\text{KMnO}_4</math> de concentration <math>C_2</math> à une température de 40 °C environ.</p>	0,5	
<p><b>II- Étude du mélange (B)</b></p>		
<p>1- Il y a une seule différence entre les deux mélanges (présence des ions <math>\text{Mn}^{2+}</math> provenant des cristaux de sulfate de manganèse). Cette différence est responsable donc de la diminution du temps nécessaire à l'obtention de la décoloration. La vitesse de la réaction augmente, donc les ions <math>\text{Mn}^{2+}</math> jouent le rôle d'un catalyseur.</p>	0,5	
<p>2- Le volume total est <math>V = 20 + 10 + 10 + 60 = 100 \text{ mL}</math>.</p>	1	
<p>La concentration est donnée par : <math>C_0 = \frac{C_i \times V_i}{V}</math></p>		
<p><math>[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 20}{100} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math> et</p>		
<p><math>[\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 10}{100} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>		
<p>- <math>\text{MnO}_4^-</math> est le réactif limitant (<math>R(\text{MnO}_4^-) &lt; R(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)</math>) (ou il disparaît totalement à la fin de la réaction) et par conséquent, la concentration finale de <math>\text{Mn}^{2+}</math> est :</p>	0,5	
<p><math>[\text{Mn}^{2+}]_{\text{finale}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>		
<p>3- <math>[\text{Mn}^{2+}]_{\text{finale}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>		
<p>C'est la limite de la courbe à <math>t = 190 \text{ s}</math>.</p>		
<p>L'allure de la courbe <math>[\text{Mn}^{2+}] = f(t)</math> est :</p>	1	
 <p>The graph shows the concentration of <math>\text{Mn}^{2+}</math> in units of <math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math> on the y-axis (ranging from 0 to 1.2) against time <math>t</math> in seconds on the x-axis (ranging from 0 to 190). The curve starts at the origin (0,0), remains very low until approximately 100 seconds, then rises sharply in an S-shape, reaching a plateau of 1.0 at <math>t = 190</math> seconds. The plateau is slightly above the 1.0 mark on the y-axis.</p>		