

الاسم:  
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة: ساعتان

Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte trois pages numérotées de **1 à 3**.  
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

**Traiter les trois exercices suivants :**

**Premier exercice (6 points)**  
**Détermination de la formule d'un acide carboxylique**

L'analyse d'un composé organique liquide a montré que sa formule moléculaire est de la forme  $C_nH_{2n}O_2$ . De plus, l'identification de ses propriétés montre qu'il est un acide.

**Donnée :**

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

**I- Préparation d'une solution aqueuse de ce composé**

On introduit 4,70 g de cet acide (noté HA) dans de l'eau distillée pour obtenir 1 L de solution. Choisir, de la liste ci-après le matériel, à utiliser pour réaliser cette préparation.

**Liste du matériel :**

- éprouvette graduée : 20 mL ;
- béchers : 200, 500 et 1000 mL ;
- entonnoir ;
- balance de précision ;
- fioles jaugées : 200, 500 et 1000 mL ;
- pipettes : 10 et 25 mL.

**II- Dosage de la solution aqueuse de HA**

On réalise un dosage pH-métrique de 30 mL de la solution aqueuse, déjà préparée, à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,10 mol.L^{-1}$ . On groupe les résultats de variation du pH en fonction du volume  $V_b$  de la base ajoutée dans le tableau suivant :

$V_b(mL)$	0	5	10	15	20	25	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	4,8	5,5	10,9	11,4	11,6	11,7

- 1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $pH = f(V_b)$ . Prendre les échelles suivantes : abscisses (1 cm pour 5 mL) et ordonnées (1 cm pour 1 unité de pH).
- 2- Déduire à partir de la courbe :
  - a) les coordonnées du point d'équivalence ;
  - b) le  $pK_a$  du couple  $HA/A^-$ .

**III- Détermination de la formule de HA**

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer la concentration de la solution aqueuse de HA.
- 3- Déduire la formule structurale de HA et donner son nom.

## **Deuxième exercice (7 points)** **Estérification et vitesse moyenne de formation**

Un mélange (G) de 12 g d'acide éthanoïque et 15 mL de propan-1-ol est porté à 100 °C avec un dispositif de chauffage convenable où la température est maintenue constante.

### **Données :**

- Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_{\text{propan-1-ol}} = 60$  ;  $M_{\text{acide éthanoïque}} = 60$ .
- Masse volumique de propan-1-ol :  $\mu = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$ .

### **I- Réaction d'estérification**

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol réagissent par une réaction d'estérification.

- 1- Écrire, en utilisant les formules structurales, l'équation de cette réaction d'estérification.
- 2- Nommer l'ester formé.
- 3- Donner deux caractéristiques de cette réaction.

### **II- Cinétique de cette estérification**

- 1- Déterminer, en moles, la quantité de matière de chaque réactif dans le mélange initial (G).
- 2- Au bout de 10 heures de chauffage, on extrait un échantillon du mélange réactionnel. Après avoir fait « la trempe », un dosage de l'échantillon montre qu'il reste 0,12 mol d'acide dans ce mélange.  
Calculer, en moles, la quantité de matière d'ester formé à cet instant.
- 3- Préciser le rôle de « la trempe ».
- 4- Après 20 heures de chauffage, dans les mêmes conditions expérimentales, d'un mélange d'acide et d'alcool identique au mélange (G), il se forme 0,10 mol d'ester. Sachant qu'à partir d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire le rendement de l'estérification à l'équilibre est de 67 %, préciser si l'équilibre est atteint ou non.
- 5- Donner l'expression de la vitesse moyenne de formation de l'ester entre deux instants  $t$  et  $t'$ . Calculer cette vitesse pour  $t = 10 \text{ h}$  et  $t' = 20 \text{ h}$ .

### **III- Rendement de l'estérification**

Expliquer si chacun des moyens ci-après est convenable pour augmenter le rendement d'estérification à l'équilibre :

- a) l'ajout d'un catalyseur ;
- b) l'ajout d'un excès de l'un des réactifs : alcool ou acide.

### Troisième exercice (7 points) Préparation et dosage de la propanone

Dans un laboratoire de chimie, on souhaite :

- préparer la propanone ;
- doser la propanone dans l'urine d'un patient diabétique.

Pour cela, on dispose de :

propan-1-ol, propan-2-ol, solution acidifiée de permanganate de potassium, solution concentrée d'hydroxyde de sodium, solution de thiosulfate de sodium, solution du diiode, solution de 2,4-DNPH, réactif de Schiff, bleu de bromothymol (zone de virage : jaune 6,1 – 7,5 bleu), phénolphtaléine (zone de virage : incolore 8 – 10 rouge violacé), empois d'amidon et matériel nécessaire pour réaliser ces deux activités.

#### **I- Préparation de la propanone**

Dans le but de préparer la propanone, on réalise séparément l'oxydation d'un échantillon (A) de propan-1-ol et l'oxydation d'un échantillon (B) de propan-2-ol avec un excès d'un oxydant choisi de la liste ci-dessus.

- 1- Indiquer l'oxydant utilisé dans ces deux réactions.
- 2- a) Écrire la formule structurale du composé organique obtenu à partir de l'oxydation de (A) et donner son nom.  
b) Décrire, en utilisant la liste ci-dessus, un test chimique pour identifier ce composé organique.
- 3- a) Écrire la formule structurale du composé organique obtenu à partir de l'oxydation de (B).  
b) Décrire, en utilisant la liste ci-dessus, deux tests chimiques simples qui permettraient d'identifier ce composé organique.

#### **II- Dosage de la propanone**

Le dosage de la propanone, dans l'urine d'un patient diabétique, consiste à une oxydation de la propanone par le diiode dans un milieu basique. La réaction de ce dosage est représentée par l'équation suivante :



Cette réaction est réalisée avec un excès de diiode. Le diiode qui n'a pas réagi, est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium, en présence de l'empois d'amidon.

Pour cela, on mélange dans un bécher un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'urine et un volume  $V_2 = 25 \text{ mL}$  d'une solution de diiode de concentration  $C_2 = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ , en milieu basique. Le dosage par la solution de thiosulfate de sodium montre que la quantité du diiode en excès dans le bécher est égale à  $8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

- 1- Justifier si l'oxydation de la propanone par le diiode, dans cette réaction, est ménagée.
- 2- Quel est l'intérêt de l'utilisation de l'empois d'amidon dans le dosage de diiode par le thiosulfate ?
- 3- Déterminer la concentration de la propanone dans l'urine du patient.

**Premier exercice (6 points)**  
**Détermination de la formule d'un acide carboxylique**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I- 1- Le matériel à utiliser pour réaliser cette préparation est constitué de l'éprouvette graduée de 20 mL, de la balance, de l'entonnoir et la fiole jaugée de 1000 mL.</p> <p>II- 1-</p>	1  1	0 si on n'utilise pas la balance ou si on n'a pas choisi la fiole de 1000 mL
<p>Le graphique illustre le titrage d'un acide carboxylique par une base. L'axe des ordonnées représente le pH, avec des valeurs marquées à 1, 3,75 et 7,9. L'axe des abscisses représente le volume de base versée (<math>V_b</math>) en mL, avec des valeurs marquées à 0, 5, 15,25 et 30,5. La courbe de titrage montre un saut de pH à l'équivalence, qui est noté 'E' à <math>V_b = 30,5</math> mL et <math>\text{pH} = 7,9</math>. Le point de demi-équivalence, où <math>\text{pH} = \text{pK}_a</math>, est noté à <math>V_b = 15,25</math> mL et <math>\text{pH} = 3,75</math>. Des tangentes sont tracées à ces points pour faciliter la lecture des valeurs.</p>		
<p>2- a) Les coordonnées du point d'équivalence, comme montre le graphe, sont : <math>V_{bE} = 30,5</math> mL et <math>\text{pH} = 7,9</math>. b) Le <math>\text{pK}_a</math> du couple <math>\text{HA}/\text{A}^-</math> est égal au pH qui correspond à <math>V_b = V_{bE}/2 = 15,25</math> mL et <math>\text{pK}_a = 3,75</math>.</p> <p>III- 1- L'équation de la réaction de dosage est :  <math>\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}</math>.  2- À l'équivalence, on a :  <math>n_{\text{HA}}</math> dans 30 mL = <math>n_{\text{HO}^-}</math> dans le volume versé à l'équivalence. Or,  dans une solution <math>n_{\text{(soluté en mol)}} = C_{\text{mol.L}^{-1}} \times V_{\text{solution en L}}</math>.</p>	0,75  0,5  0,5  0,75	0 dans le cas d'absence de la méthode des tg //   0 pour : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

<p>D'où : <math>C = \frac{0,10 \times 30,5}{30} = 0,102 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>3- La masse de 4,70 g dissoute dans 1 L de (S) correspond à 0,102 mol. La masse molaire de HA est donc :</p> $M = \frac{4,70}{0,102} = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ <p>La formule est <math>C_nH_{2n}O_2</math>, on a alors : <math>14n + 32 = 46</math> et <math>n = 1</math>. La formule moléculaire est <math>CH_2O_2</math>. Il s'agit d'un acide de formule structurale : <math>H - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH</math> dont le nom est l'acide méthanoïque</p>	1,5	
---	-----	--

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Estérification et vitesse moyenne de formation**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I-</p> <p>1- L'équation de la réaction d'estérification est :</p> $\begin{array}{ccc} CH_3 - C = O + CH_3 - CH_2 - CH_2OH & \rightleftharpoons & CH_3 - C = O + H_2O \\   & &   \\ OH & & O - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$ <p>2- L'ester est l'éthanoate de propyle.</p> <p>3- Cette réaction est : lente, limitée, athermique.</p>	0,75	
<p>II-</p> <p>1- La quantité de matière n est donnée par :</p> $n = m \text{ en g} / M \text{ en g.mol}^{-1}$ $n_{\text{acide}} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ mol.}$ $n_{\text{alcool}} = \mu x V / M = \frac{0,80 \times 15}{60} = 0,2 \text{ mol.}$ <p>2- D'après l'équation :</p> $n_{\text{ester formé}} = n_{\text{acide réagissant}} = n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}}$ $n_{\text{ester formé}} = 0,2 - 0,12 = 0,08 \text{ mol.}$ <p>3- Le rôle de la trempe est de bloquer toute réaction autre que celle de dosage.</p> <p>4-</p> <p>a) Le mélange (G) est équimolaire, son rendement d'estérification à l'équilibre est donc 67 %, (<math>R = \frac{n_{\text{ester expérimental}}}{n_{\text{ester théorique}}} \times 100</math>). Or après</p> <p>20 heures de chauffage, on a obtenu 0,1 mol d'ester qui correspond à un rendement :</p> $R = \frac{0,1 \times 100}{0,2} = 50 \text{ \%. Ce rendement est plus petit que 67 \%,}$ <p>l'équilibre n'est pas donc atteint à cette date.</p> <p>5- La vitesse moyenne entre les instants t et t' est donnée par l'expression :</p> $v = \frac{n_{\text{ester}(t')} - n_{\text{ester}(t)}}{t' - t} = \frac{0,1 - 0,08}{20 - 10} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$	0,25 0,25x2	
<p>III-</p> <p>1-</p> <p>a) L'ajout d'un catalyseur n'est pas un moyen convenable pour</p>	0,5	

augmenter le rendement de la réaction d'estérification car cet ajout fait diminuer le temps au bout duquel on atteint l'équilibre.	0,75	
b) l'ajout de l'un des deux réactifs fait déplacer l'équilibre dans le sens direct et par conséquent, il fait augmenter le rendement de cette réaction.	0,75	

**Troisième exercice (7 points)**  
**Préparation et dosage de la propanone**

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1- a) l'oxydant utilisé pour réaliser l'oxydation des deux alcools est la solution acidifiée de permanganate de potassium.	0,5	
2- a) a) La formule du composé obtenu par l'oxydation ménagée de (A) avec un excès de l'oxydant est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH}$ c'est l'acide propanoïque	0,75	
b) Ce composé colore en jaune une solution bleue de B.B.T.	0,5	
3- a) La formule du composé obtenu est $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$	0,5	
b) On traite le composé avec une solution de 2,4-DNPH, il y a formation d'un précipité jaune (le composé est carbonylé). Ce composé donne un test négatif avec le réactif de Schiff.	1	
II- 1- Dans une oxydation ménagée la chaîne carbonée est conservée, or dans cette oxydation la chaîne carbonée a subi un changement. Cette oxydation n'est pas donc une oxydation ménagée.	1	
2- L'utilisation de l'empois d'amidon sert à détecter l'équivalence avec plus de précision ; car il donne une coloration bleue avec le diiode même avec de petites traces.	1	
3- $n_{\text{diiode}} \text{ réagissant avec la propanone} = n_{\text{diiode initial}} - n_{\text{diiode en excès}} = C_2 \times V_2 - 8 \times 10^{-4}$ D'après l'équation, on a : $n_{\text{propanone}} \text{ dans } 10 \text{ mL de l'urine} = n_{\text{diiode}} \text{ réagissant avec la propanone} / 3$ $C_1$ est la concentration de l'urine en propanone. $C_1 \times V_1 = \frac{C_2 \times V_2 - 8 \times 10^{-4}}{3}$ . D'où $C_1 = \frac{0,08 \times 25 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-4}}{3 \times 10^{-3}} = 0,04$ mol.L <sup>-1</sup> .	1,75	