

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 :

Exercice 1 (6 points) Cinétique de la réaction du magnésium avec l'acide chlorhydrique

Le magnésium métallique est attaqué par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) selon une réaction lente et totale, dont l'équation est la suivante :



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction, on réalise l'expérience suivante à température constante.

On introduit dans un erlenmeyer, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution (S_1) d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute à l'instant $t = 0$, une masse $m = 0,15 \text{ g}$ de magnésium en poudre. Puis on déclenche le chronomètre.

On mesure le volume V de dihydrogène H_2 dégagé à différents instants t , puis on en déduit le nombre de moles de H_2 à ces instants, on trouve les valeurs données dans le document-1 :

t(s)	20	40	60	80	100	120
n(H_2) (10^{-5}mol)	50	90	123	152	176	195

Document-1

Donnée : $M_{(\text{Mg})} = 24 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Préparation de la solution acide

On dispose au laboratoire une bouteille contenant une solution aqueuse (S_0) d'acide chlorhydrique qui porte les indications suivantes :

32,3 % en masse d'acide, masse volumique $\rho = 1,13 \text{ g.mL}^{-1}$, $M_{(\text{HCl})} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Montrer que la concentration C_0 de la solution (S_0) est voisine de 10 mol.L^{-1} .

1.2. On prépare la solution (S_1) à partir de (S_0).

1.2.1. Calculer le volume V_0 à prélever de (S_0) pour préparer 200 mL de la solution (S_1).

1.2.2. Choisir, du document 2, la verrerie la plus précise à la préparation de (S_1).

- Pipettes jaugées : 5 mL et 10 mL ;	- Fioles jaugées : 200mL, 250 mL et 500 mL ;
- Pipettes graduées : 2 mL et 5 mL ;	- Eprouvettes graduées : 5 mL et 10mL.

Document-2

2. Etude cinétique

- 2.1. Déterminer le réactif limitant.
 - 2.2. Préciser si le temps $t = 120\text{s}$ représente la fin de la réaction.
 - 2.3. Tracer la courbe qui représente la variation du nombre de moles de H_2 en fonction de temps, $n(\text{H}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 ; 120\text{s}]$. Prendre les échelles suivantes :
Abscisses : 1cm pour 10s Ordonnées : 1cm pour $20 \cdot 10^{-5}\text{mol}$.
 - 2.4. Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de H_2 au cours du temps.
 - 2.5. On répète l'expérience précédente en remplaçant la solution (S_1) d'acide chlorhydrique par une solution (S_2) de concentration C_2 , tel que $C_2 > C_1$. On donne les propositions suivantes :
 - 2.5.1. La fin de la réaction est atteinte plus rapidement.
 - 2.5.2. Le nombre de moles de dihydrogène, produit à la fin de la réaction, augmente.
- Dans le cas où la proposition est correcte la justifier, et dans le cas où elle est fautive la corriger.

Exercice 2 (7 points) Dosage d'une solution basique

On dispose, au laboratoire, de deux flacons :

Le premier contient un solide blanc d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et le second contient une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b \text{ mol.L}^{-1}$.

Le but de cet exercice est de déterminer la concentration C_b de la solution basique.

Données :

- Cette étude est réalisée à 25°C .
- Masse molaire de l'acide benzoïque : $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Comportement de l'acide benzoïque dans l'eau

On prépare une solution (S) d'acide benzoïque de concentration molaire $C_a = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
La mesure du pH de cette solution donne la valeur de 3,2.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'eau.
- 1.2. Déterminer le coefficient de dissociation α de l'acide benzoïque. En déduire que l'acide benzoïque est faible.

2. Dosage pH-métrique de la solution d'hydroxyde de sodium

On prélève un volume $V_a = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'acide benzoïque de concentration $C_a = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que l'on place dans un bécher, puis on ajoute de l'eau distillée pour bien immerger l'électrode combinée du pH-mètre. On ajoute, progressivement, la solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_b .

Un extrait des résultats expérimentaux est représenté dans le document-1 :

$V_b \text{ (mL)}$	0	10	16,2
pH	3,5	4,4	7,6

Document-1

L'équation de la réaction du dosage est :



2.1. Indiquer la verrerie indispensable à :

2.1.1. Prélever le volume V_a de la solution d'acide benzoïque.

2.1.2. Ajouter progressivement la solution d'hydroxyde de sodium.

2.2. Déterminer la concentration C_b de la solution basique, sachant que le volume ajouté à l'équivalence est $V_{bE} = 16,2$ mL.

2.3. Justifier, en se basant sur les espèces chimiques présentes, le caractère basique de la solution obtenue à l'équivalence.

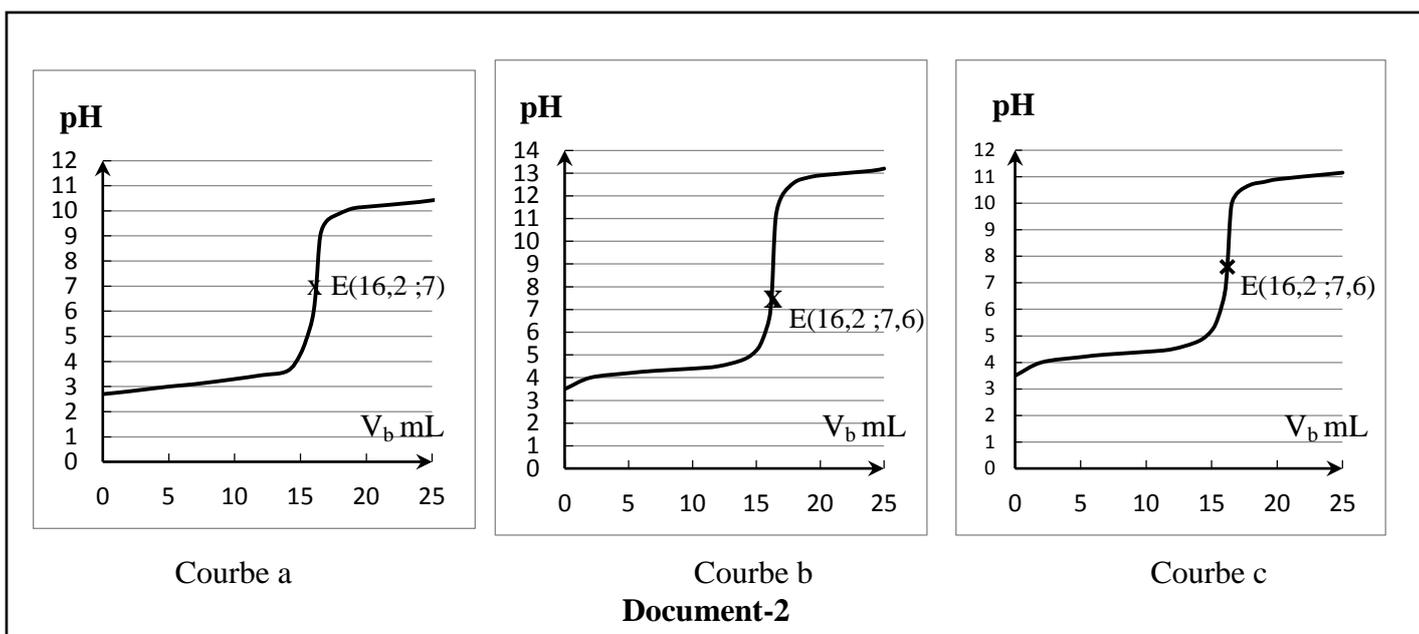
2.4. Pour un volume V_b versé de la base, tel que $V_b < V_{bE}$.

2.4.1. Montrer que le pH de la solution obtenue est donnée par la relation :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_b}{V_{bE} - V_b}.$$

2.4.2. En se référant au document-1, déduire que la valeur du pK_a du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ est égale à 4,2.

2.5. On donne les trois courbes a, b et c du document-2, représentant la variation du pH en fonction du volume de la base versé. Préciser pour chaque courbe si elle correspond au dosage réalisé ci-haut.



Exercice 3 (7 points)

Etude d'une réaction d'estérification

On dispose de quatre flacons contenant chacun un des quatre composés organiques suivants :

Acide propanoïque, propan-1-ol, pentan-3-ol et butan-2-ol.

On numérote ces flacons et on note leur contenu de la façon suivante :

N° du flacon	1	2	3	4
Composé organique	A	B	C	D

Document-1

Le but de cet exercice est d'identifier le contenu de chaque flacon afin de réaliser une réaction d'estérification.

1. Identification du contenu de chaque flacon

On réalise les tests suivants :

Test chimique	Résultat expérimental
Oxydation ménagée du composé (A) par une solution acidifiée de permanganate de potassium.	Obtention d'un composé organique (F) qui réagit avec DNPH et la liqueur de Fehling.
La mesure du pH d'une solution aqueuse du composé (B).	Le pH nettement inférieur à 7,0.

Document-2

- 1.1. En se référant au document-2, identifier les composés (A) et (B).
- 1.2. Sachant que la molécule du composé (C) est chirale :
 - 1.2.1. Ecrire sa formule semi-développée. Justifier sa chiralité.
 - 1.2.2. Représenter selon Cram les deux énantiomères du composé (C).
- 1.3. Donner la formule semi-développée du composé (D).

2. Réaction d'estérification

- Pour un mélange initial équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool secondaire, le rendement de la réaction à l'équilibre est 60%.
- Masse volumique de l'acide propanoïque est $\rho = 0,99 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{acide propanoïque}) = 74$; $M(\text{E}) = 130$.

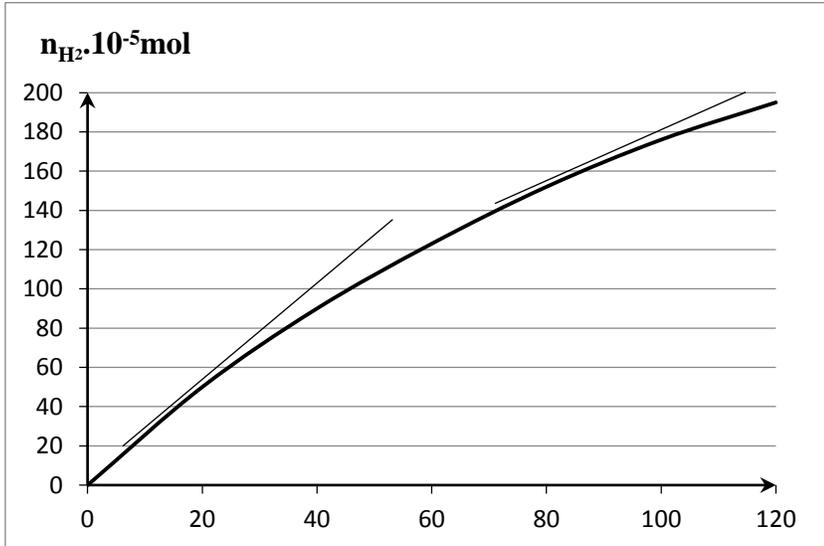
Document-3

On chauffe à reflux un mélange de 0,25 mol de butan-2-ol et un volume $V = 30 \text{ mL}$ d'acide propanoïque. À un instant t on arrête le chauffage, la masse de l'ester (E) obtenu est égale à 19,5 g.

- 2.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction d'estérification qui a eu lieu. Nommer l'ester (E) obtenu.
 - 2.2. Calculer le nombre de moles initial de l'acide propanoïque.
 - 2.3. Déterminer le rendement de cette réaction à l'instant t .
 - 2.4. En se référant au document-3, vérifier si l'équilibre est atteint à cet instant t .
 - 2.5. On propose de faire les modifications suivantes dans cette étude :
 - Modification 1 : Prolonger la durée du chauffage.
 - Modification 2 : Ajouter un catalyseur au mélange initial des réactifs.
- Préciser l'effet de chacune de ces modifications sur le rendement de cette réaction.

Exercice 1 (6 points)

Cinétique de la réaction du magnésium avec l'acide chlorhydrique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.	$C_0 = \frac{n_{HCl}}{V_s} = \frac{m_{HCl}}{M \times V_s} = \frac{\rho \times V_s \times P}{M \times V_s \times 100} = \frac{1130 \times 32,3}{36,5 \times 100} = 10 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75
1.2.1.	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_0 = n_1 ; C_0 V_0 = C_1 V_1 ; V_0 = \frac{C_1 V_1}{C_0} = \frac{0,2 \times 0,2}{10} = 0,004 \text{ L ou } 4 \text{ mL}$	0,5
1.2.2.	pipette graduée de 5mL, et fiole jaugée de 200mL	0,5
2.1.	$n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M} = \frac{0,15}{24} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad n_{H_3O^+(l)} = C_1 V_1 = 0,2 \times 0,1 = 0,02 \text{ mol}$ $R_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{1} = 6,25 \cdot 10^{-3} < R_{H_3O^+} = \frac{n_{H_3O^+}}{2} = 10 \cdot 10^{-3} ; Mg \text{ est le reactif limitant}$	0,75
2.2.	A la fin de la réaction on a : $\frac{n_{H_2(\infty)}}{1} = \frac{n_{Mg(0)}}{1} = 6,25 \cdot 10^{-3} = 625 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ D'après le tableau $n(H_2)_{120} = 195 \cdot 10^{-5} \text{ mol} < 625 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. Donc le temps $t = 120 \text{ s}$ ne représente pas la fin de la réaction.	0,75
2.3.		1
2.4.	La vitesse de formation de H_2 est la pente de la tangente menée à la courbe $n(H_2) = f(t)$ au point d'abscisse t . D'après la courbe la pente de la tangente 1 est supérieure que la pente de la tangente 2 pour cela au cours du temps la vitesse de formation de H_2 diminue.	0,75
	Vrai. La concentration initiale des réactifs est un facteur cinétique. Lorsque la	

Exercice 3 (7 points)
Etude d'une réaction d'estérification

Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1.	<p>L'oxydation ménagée du composé (A) a produit le composé (F). Puisque (F) a réagi avec DNPH et avec la liqueur de Fehling, donc (F) est un aldéhyde et (A) est un alcool primaire.</p> <p>(A) est le propan-1-ol de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$</p> <p>La solution du composé (B) donne un $\text{pH} < 7$. (B) est un acide carboxylique.</p> <p>(B) est l'acide propanoïque de formule semi-développée : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$</p>	1,5
1.2.1.	<p>Le composé (C) est le butan-2-ol de formule semi-développée $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$</p> $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Le carbone 2 est asymétrique car il est lié à 4 groupements d'atome différents, ce qui explique la chiralité de ce composé.</p>	0,75
1.2.2.		0,75
1.3.	<p>(D) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$</p> $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$	0,25
2.1.	<p>L'équation de cette réaction est:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de (E) est: propanoate de 1-méthylpropyle.</p>	0,75 0,25
2.2.	$n_{\text{acide}(\text{initial})} = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{\mu(\text{acide}) \cdot V(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{0,99 \times 30}{74} = 0,40 \text{ mol.}$	0,5
2.3.	<p>Rendement de cette réaction :</p> $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} = \frac{n_1}{n_2} ; \text{ avec } n_1 = \frac{m(\text{ester})_{\text{expérimental}}}{M(\text{ester})} = \frac{19,5}{130} = 0,15 \text{ mol}$ <p>et $n_2 = n(\text{alcool})_{\text{initial}} = 0,25 \text{ mol}$. D'où $R = 0,60$ soit un rendement de 60%.</p>	0,75
2.4.	<p>Le mélange initial des réactifs n'est pas équimolaire ; le rendement de la réaction à l'équilibre doit être supérieur à 60% et par conséquent l'équilibre n'est pas atteint à la fin du chauffage.</p>	0,5
2.5.	<ul style="list-style-type: none"> - Prolonger la durée du chauffage : cette modification augmente $n(\text{ester})_{\text{expérimental}}$ et le rendement augmente. - Ajouter un catalyseur au mélange initial des réactifs : on arrive au même rendement mais en un temps plus réduit. 	0,5 0,5