

الاسم:  
الرقم:

مسابقة في 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 (7 points)

### L'acide lactique

« La quantité d'acide lactique libre contenue dans le yaourt commercial ne doit pas être inférieure à 0,7 gramme pour 100 grammes de yaourt, lors de la vente au consommateur ». Il est important de vérifier régulièrement que les yaourts vendus sont conformes aux normes en vigueur.  
On admet que l'acidité du yaourt est due uniquement à l'acide lactique.

#### Document-1

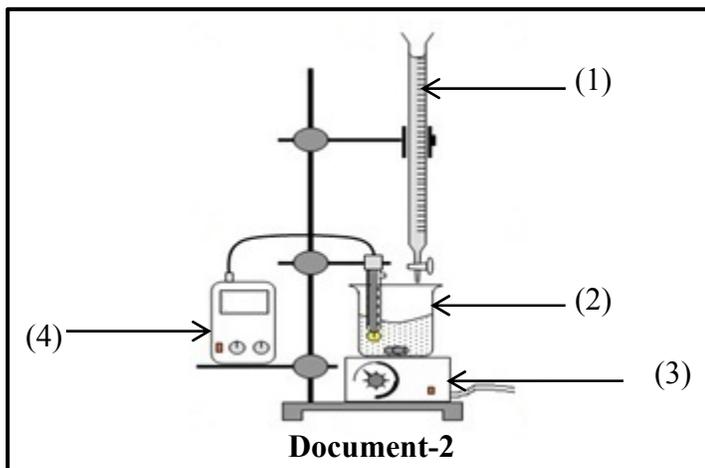
Le but de cet exercice est de doser l'acide lactique noté HA contenu dans un yaourt commercial, et d'étudier quelques caractéristiques de cet acide.

**Données :** - Masse molaire de l'acide lactique :  $M = 90 \text{ g.mol}^{-1}$ .  
- L'acide lactique est un acide faible.

#### 1. Dosage pH-métrique de l'acide lactique contenu dans un yaourt commercial

On dose l'acide lactique contenu dans un échantillon de masse  $m = 10,0 \text{ g}$  d'un yaourt commercial, par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Avant de commencer le dosage, on ajoute tout en agitant, une quantité suffisante d'eau distillée sur l'échantillon du yaourt, pour homogénéiser la solution.

Le schéma du montage utilisé est donné dans le **document-2**.



Document-2

1.1. Nommer les parties 1, 2, 3 et 4 du montage du **document-2**.

1.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

- 1.3. Choisir laquelle de ces valeurs correspond au pH de la solution à l'équivalence. Justifier.  
 a- 5,6                                      b- 7,0                                      c- 8,3
- 1.4. L'équivalence est atteinte pour un volume de base versé  $V_{BE} = 12$  mL. Déterminer le nombre de moles de l'acide lactique contenu dans l'échantillon dosé.
- 1.5. En déduire le pourcentage massique d'acide lactique dans le yaourt commercial.
- 1.6. En se référant au **document-1**, préciser si le yaourt respecte la norme en vigueur.

## 2. Caractéristiques de l'acide lactique

L'acide lactique possède comme formule semi-développée :

$$\text{CH}_3 - \underset{\substack{| \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{COOH}$$

- 2.1. Nommer les deux groupes fonctionnels présents dans cette formule.
- 2.2. Donner le nom systématique de l'acide lactique.
- 2.3. Pourquoi la molécule d'acide lactique est chirale?
- 2.4. Représenter selon Cram les deux énantiomères de l'acide lactique.
- 2.5. L'acide lactique subit une réaction d'oxydation ménagée avec une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ) pour produire l'acide pyruvique.
- 2.5.1. Indiquer le groupe fonctionnel de l'acide lactique qui subit cette oxydation ménagée.
- 2.5.2. Ecrire la formule semi-développée de l'acide pyruvique.

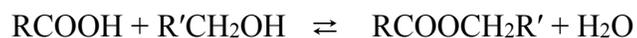
## Exercice 2 (6 points)

### Cinétique chimique

Dans le but de suivre la cinétique d'une réaction d'estérification, on procède de la façon suivante :

- On immerge neuf erlenmeyers contenant chacun 50 mmol de butan-1-ol dans un bain-marie maintenu à une température constante de 60°C.
- A la date  $t = 0$ , on ajoute simultanément dans chaque erlenmeyer 50 mmol d'acide éthanoïque.
- À un instant  $t$ , on prélève un des erlenmeyers et on y verse de l'eau glacée. Puis, on dose l'acide restant dans cet erlenmeyer par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ), et on déduit le nombre de moles de l'ester formé. On répète la même opération avec les autres erlenmeyers à différents instants.

- L'équation de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool primaire est :



- La constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_c = 4,12$ .
- La transformation, dans chacun des erlenmeyers, se fait sans perte d'aucune quantité des constituants du mélange réactionnel par évaporation.

#### Document-1

### 1. Étude théorique

- 1.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et le butan-1-ol.
- 1.2. Donner le nom de l'ester formé.

## 2. Étude cinétique

Les résultats de l'étude cinétique réalisée sont groupés dans le tableau du **document-2**

t (min)	2	5	8	12	16	20	25	35	50
n (ester) mmol	9	19	24	29	31,5	32,4	32,8	33,3	33,5

**Document-2**

- 2.1. Indiquer l'effet de l'ajout de l'eau glacée dans chacun des erlenmeyers. Citer les deux facteurs cinétiques mis en jeu.
- 2.2. Tracer la courbe représentant la variation de la quantité d'ester formé en fonction du temps,  $n(\text{ester}) = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 - 50 \text{ min}]$ .  
Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 5 min et en ordonnées 1 cm pour 3 mmol.
- 2.3. Déduire graphiquement, la variation de la vitesse de formation de l'ester au cours du temps.
- 2.4. Déterminer le nombre de moles de chaque constituant du mélange réactionnel à  $t = 50 \text{ min}$ .
- 2.5. Montrer qu'à la date  $t = 50 \text{ min}$ , un équilibre chimique est atteint.
- 2.6. Préciser si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse :
  - 2.6.1. L'addition d'une quantité d'alcool au mélange réactionnel à l'équilibre, augmente le rendement de la réaction.
  - 2.6.2. Si on répète la même expérience à une température de  $70^\circ\text{C}$ , le nombre de moles de l'ester à l'équilibre sera plus grand que 33,5 mmol.

### Exercice 3 (7 points)

### L'hydroxyde de sodium

Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ), également dénommée « soude », réagit facilement avec les acides carboxyliques.

À température et à concentration élevée, la soude réagit avec un ester selon une réaction de saponification.

#### 1. L'hydroxyde de sodium dans la réaction acido-basique

On dispose des deux solutions suivantes :

- Une solution ( $S_1$ ) d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ).
- Une solution ( $S_2$ ) d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ .

Les deux solutions possèdent la même concentration molaire  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Données :** -  $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
pKa	0	4,2	14

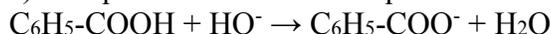
- 1.1. La solution ( $S_1$ ) a été préparée en dissolvant une masse  $m$  de NaOH dans l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution aqueuse. Calculer la masse  $m$ .

1.2. Choisir du **document-1**, le matériel convenable pour préparer la solution (S<sub>1</sub>).

- fioles jaugées : 50, 100 et 1000 mL ;	- verre de montre ;	- spatule ;
- pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL ;	- burette de 25 mL ;	- balance de précision.

**Document-1**

1.3. On prépare une solution (S) de pH = 5 en mélangeant un volume V<sub>1</sub> de la solution (S<sub>1</sub>) avec un volume V<sub>2</sub> de la solution (S<sub>2</sub>). L'équation de la réaction qui a lieu est :



1.3.1. Justifier que cette réaction est totale.

1.3.2. Placer sur un axe de pH les domaines de prédominance des espèces du couple C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COO<sup>-</sup>.

1.3.3. En déduire qu'à pH = 5, l'ion HO<sup>-</sup> est le réactif limitant.

1.3.4. Déterminer le volume V<sub>2</sub>, sachant que V<sub>1</sub> = 54 mL.

## 2. L'hydroxyde de sodium dans la réaction de saponification

On introduit dans un ballon un excès d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium. On ajoute un certain volume de benzoate d'éthyle C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. On adapte un réfrigérant et on chauffe à reflux pendant 20 minutes. On obtient le benzoate de sodium et l'éthanol.

2.1. Le benzoate d'éthyle est préparé par action de l'anhydride benzoïque sur l'éthanol.

2.1.1. Donner la formule semi-développée de l'anhydride benzoïque.

2.1.2. Ecrire, en utilisant les formules structurales, l'équation de cette réaction d'estérification.

2.1.3. Choisir la bonne réponse. Cette réaction d'estérification est :

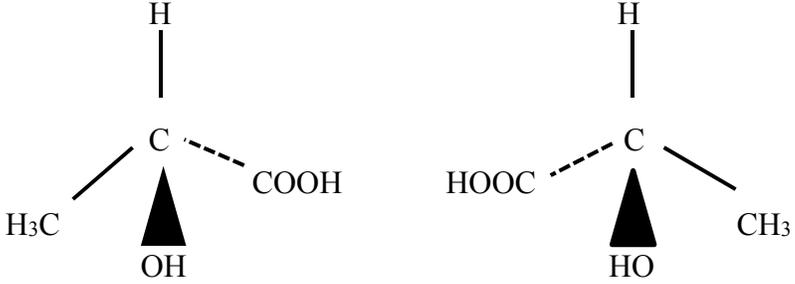
**a-** limitée et athermique      **b-** totale et endothermique      **c-** totale et exothermique

2.2. Ecrire l'équation de la réaction de saponification entre le benzoate d'éthyle et les ions hydroxyde.

2.3. Indiquer l'importance du chauffage à reflux.

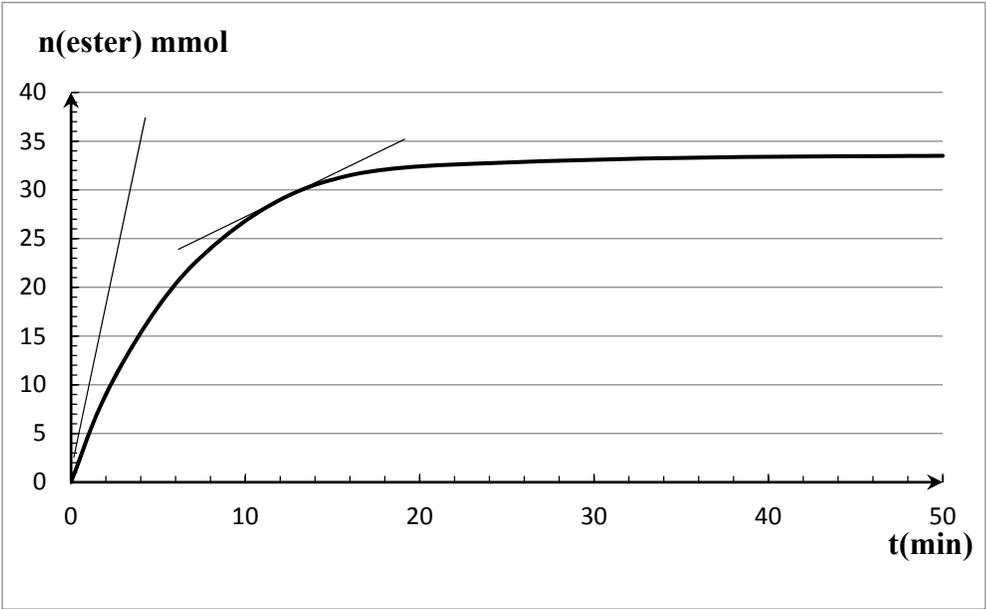
Exercice 1 (7 points)

L'acide lactique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	(1) : Burette graduée (2) : Becher (3) : agitateur magnétique (4) : pH-mètre	1
1.2	$HA + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$	0,5
1.3	À l'équivalence les espèces chimiques qui règnent sont : $Na^+$ (ion spectateur), $H_2O$ (neutre) et $A^-$ (base faible) pour cela la nature du milieu est basique donc $pH_E > 7$ . c- $pH_E = 8,3$ .	0,75
1.4	À l'équivalence: $n_{HA(\text{présent})} = n_{HO^-(\text{versé})} = C_b \times V_{bE} = 0,1 \times 12 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .	0,75
1.5	masse d'acide lactique contenue dans l'échantillon = $n \times M = 1,2 \cdot 10^{-3} \times 90 = 0,108 \text{ g}$ dans 100g yaourt : % acide lactique = $0,108/10 \times 100 = 1,08\%$	0,5
1.6	$1,08\% > 0,7\%$ ce yaourt respecte la norme en vigueur	0,5
2.1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ <p>← groupement carboxyle ← groupement hydroxyle</p>	0,5
2.2	Acide 2-hydroxypropanoïque.	0,5
2.3	L'acide lactique est un composé chiral car le carbone 2 dans sa chaîne carbonée est asymétrique. (lié à 4 groupements d'atomes différents)	0,5
2.4		0,75
2.5.1	C'est le groupe hydroxyle du carbone 2 qui subit l'oxydation ménagée	0,25
2.5.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\    \\ \text{O} \end{array}$	0,5

Exercice 2 (6 points)

Cinétique chimique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,75
1.2	L'ester obtenu est l'éthanoate de butyle	0,25
2.1	Pour bloquer la réaction lente d'estérification. Température et concentration initiale des réactifs.	0,75
2.2		1
2.3	La vitesse instantanée de formation de l'ester, est la pente de la tangente menée à la courbe au point d'abscisse t. Graphiquement, la pente de la tangente à chaque point de la courbe diminue au cours du temps et la vitesse diminue.	0,75
2.4	$\text{Acide} + \text{Alcool} \rightleftharpoons \text{Ester} + \text{eau}$ <p>A t = 0    0,05 mol    0,05 mol    -    -</p> <p>A t = 50    0,05-x    0,05-x    x    x</p> <p>Avec x = 0,0335 mol = n(ester) = n(eau)</p> <p>n(acide) = n(alcool) = 0,05 - 0,0335 = 0,0165 mol</p>	0,75
2.5	Quotient de la réaction à t = 50 min : $Q_r = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{eau}]}{[\text{alcool}] \cdot [\text{acide}]} = \frac{\frac{n(\text{ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{eau})}{V}}{\frac{n(\text{acide})}{V} \cdot \frac{n(\text{alcool})}{V}} = \frac{(0,0335)^2}{(0,05 - 0,0335)^2} = 4,12$ <p>Comme <math>Q_r = K_c</math>, donc le milieu réactionnel est en équilibre chimique.</p>	0,75
2.6.1	Vrai. L'addition d'une quantité supplémentaire de l'alcool à l'équilibre déplace l'équilibre dans le sens direct (selon le principe de Le Châtelier) ce qui augmente la quantité de l'ester formé, la quantité théorique de l'ester étant la même. Ce qui augmente le rendement de l'estérification.	0,5
2.6.2	Faux. L'augmentation de la température n'affecte pas le rendement à l'équilibre car la réaction est athermique.	0,5

**Exercice 3 (7 points)**
**L'hydroxyde de sodium**

Partie de la Q.	Corrigé	Note										
1.1	$m = n \times M = C \times V \times M = 0,01 \times 0,1 \times 40 = 0,04\text{g}$	0,5										
1.2	- fiole jaugée de 100mL - verre de montre - spatule - Balance de précision.	1										
1.3.1	$K_R = 10^{\Delta pK_a} = 10^{9,8} > 10^4$ donc réaction est quasi-totale.	0,5										
1.3.2	<p style="text-align: center;"> <math>\xrightarrow{\text{pH}}</math>  <math>\text{pKa-1} \quad \text{pKa} \quad \text{pKa+1}</math>  <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} \quad 3,2 \quad 4,2 \quad 5 \quad 5,2 \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-</math>  prédomine <math>\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH et C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-</math> coexistent prédomine </p>	0,75										
1.3.3	Pour $\text{pH} = 5$ les 2 espèces $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$ coexistent. Puisque la réaction est totale, et comme $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ ne disparaît pas il est en excès. Alors $\text{HO}^-$ est le réactif limitant.	0,5										
1.3.4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">à t=0</td> <td style="width: 15%; text-align: center;"><math>\text{CV}_2</math></td> <td style="width: 15%; text-align: center;"><math>\text{CV}_1</math></td> <td style="width: 15%; text-align: center;">-</td> <td style="width: 40%; text-align: center;">excès</td> </tr> <tr> <td>à t<sub>f</sub></td> <td style="text-align: center;"><math>\text{CV}_2 - \text{CV}_1</math></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;"><math>\text{CV}_1</math></td> <td style="text-align: center;">excès</td> </tr> </table> $\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \text{pKa} + \log \frac{\text{CV}_1 / \text{V}_t}{(\text{CV}_2 - \text{CV}_1) / \text{V}_t} = \text{pKa} + \log \frac{\text{V}_1}{\text{V}_2 - \text{V}_1}$ $\log \frac{\text{V}_1}{\text{V}_2 - \text{V}_1} = \text{pH} - \text{pKa} = 5 - 4,2 = 0,8; \quad \frac{\text{V}_1}{\text{V}_2 - \text{V}_1} = 10^{0,8} = 6,3$ $\text{V}_1 = 6,3(\text{V}_2 - \text{V}_1); \quad 7,3\text{V}_1 = 6,3\text{V}_2; \quad \text{V}_2 = 1,16\text{V}_1 = 1,16 \times 54 = 62,6 \text{ mL}$	à t=0	$\text{CV}_2$	$\text{CV}_1$	-	excès	à t <sub>f</sub>	$\text{CV}_2 - \text{CV}_1$	0	$\text{CV}_1$	excès	1
à t=0	$\text{CV}_2$	$\text{CV}_1$	-	excès								
à t <sub>f</sub>	$\text{CV}_2 - \text{CV}_1$	0	$\text{CV}_1$	excès								
2.1.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-O-C- C}_6\text{H}_5$ $\begin{array}{cc} \parallel & \parallel \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	0,5										
2.1.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-O-C- C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ $\begin{array}{cc} \parallel & \parallel \\ \text{O} & \text{O} \end{array}$	0,75										
2.1.3	c- totale et exothermique.	0,5										
2.2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,5										
2.3	Le chauffage sert à accélérer la réaction et le reflux sert à condenser les vapeurs qui s'échappent, dans le réfrigérant et les ramène au mélange réactionnel. Et ceci pour conserver la masse des réactifs et des produits durant le chauffage.	0,5										