

الاسم:
الرقم:

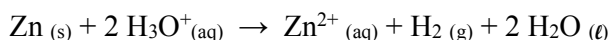
مسابقة في الكيمياء
المدة: ساعتان

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4. L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisée.

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (6 points) Etude cinétique de la réaction d'oxydation du zinc métallique

Le zinc est un métal qui réagit avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) selon l'équation suivante:



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction on réalise l'expérience (I) suivante:
À $T = 25^\circ\text{C}$, une masse $m = 0,5 \text{ g}$ de poudre de zinc est ajoutée dans un flacon contenant un volume $V_a = 75 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure, par une méthode appropriée, le volume de dihydrogène H_2 récupéré.

Données : - Masse molaire de zinc : $M_{(\text{Zn})} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.

1. Étude préliminaire

- 1.1. Déterminer le réactif limitant.
- 1.2. Déduire la concentration des ions Zn^{2+} à la fin de la réaction.
- 1.3. Établir, à tout instant t , la relation entre la concentration des ions Zn^{2+} , $[\text{Zn}^{2+}]_t$ en mol.L^{-1} et le volume de dihydrogène H_2 dégagé, $V_{(\text{H}_2)_t}$ en mL.
- 1.4. À l'instant $t = 190 \text{ min}$, le volume de dihydrogène dégagé atteint 160 mL. Vérifier si $t = 190 \text{ min}$ représente la fin de la réaction.

2. Étude cinétique

Le volume de dihydrogène gazeux libéré, à différents instants t , permet de déterminer la concentration des ions Zn^{2+} à ces instants t . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du document-1.

t (min)	11	20	30	45	60	80	110	140
$[\text{Zn}^{2+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	16	26,6	37,3	52	65,3	78,6	90	96

Document-1

- 2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Zn^{2+} en fonction du temps, $[\text{Zn}^{2+}] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0-140 \text{ min}]$.
Prendre les échelles suivantes :
En abscisses : 1 cm pour 20 min et en ordonnées : 1 cm pour $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2.2. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 2.3. Pour étudier l'effet de certains facteurs sur la cinétique de cette réaction, on réalise deux expériences (II) et (III) semblables à l'expérience (I) mais avec une seule modification dans chaque expérience:

Expérience (II) : la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique est $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Expérience (III) : la température du mélange réactionnel est $T' = 15^\circ\text{C}$.

2.3.1. On détermine dans les deux expériences (I) et (II) la vitesse initiale de formation des ions Zn^{2+} . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-2**.

	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ en mol.L^{-1}	Vitesse initiale
Expérience (I)	0,4	v_0
Expérience (II)	0,5	v'_0

Document-2

Comparer v_0 et v'_0 . Justifier.

2.3.2. On détermine la concentration des ions Zn^{2+} à la fin de la réaction (t_∞), dans les deux expériences (I) et (III). Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-3**.

	Température	Concentration molaire des ions Zn^{2+} à t_∞
Expérience (I)	$T = 25^\circ\text{C}$	$[\text{Zn}^{2+}]_\infty$
Expérience (III)	$T' = 15^\circ\text{C}$	$[\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

Document-3

Choisir, en justifiant, la bonne réponse :

a- $[\text{Zn}^{2+}]_\infty > [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

b- $[\text{Zn}^{2+}]_\infty = [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

c- $[\text{Zn}^{2+}]_\infty < [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

Exercice 2 (7 points)

L'acide propionique

La production de foin sec peut être rendue difficile quand les pluies sont fréquentes et que le foin est conditionné encore humide. L'acide propionique peut servir d'agent de conservation en protégeant le foin de la moisissure quand il est mis en balles à des teneurs en eau trop élevées.

Le but de cet exercice est de déterminer la concentration d'une solution d'acide propionique afin de vérifier si elle est convenable pour traiter les foins.

Une solution d'acide propionique peut servir d'agent de conservation si elle contient au moins 10 Kg d'acide dans 100 L de solution.

Document-1

Donnée : Masse molaire de l'acide propionique : $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Détermination du pKa du couple (acide propionique / ion propionate)

On dispose d'une solution d'acide propionique de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La mesure du pH de cette solution donne une valeur de $\text{pH} = 3,45$.

1.1. Dédire que l'acide propionique est un acide faible.

1.2. Écrire l'équation de la réaction de l'acide propionique noté HA avec l'eau.

1.3. Montrer que le pKa du couple (HA / A⁻) est égal à 4,9. (On néglige $[\text{H}_3\text{O}^+]$ devant C_a)

2. Dosage d'une solution d'acide propionique

On dispose d'une solution (S) d'acide propionique de concentration molaire C inconnue. Pour déterminer cette concentration, on procède de la façon suivante :

- On dilue 150 fois la solution (S). La solution obtenue sera notée (S₁).
- On dose en présence d'un indicateur convenable, un volume V₁ = 10,0 mL de la solution (S₁) par une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺ + HO⁻) de concentration C_b = 1,0.10⁻² mol.L⁻¹.

2.1. Choisir, du **document-2**, le matériel indispensable au dosage de la solution (S₁).

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| - Pipettes jaugées : 10 et 20 mL. | - Eprouvettes graduées : 5 et 10 mL. |
| - Fioles jaugées : 100 et 500 mL. | - Erlenmeyer : 100 mL. |
| - pH-mètre. | - Burette graduée de 25 mL. |

Document-2

2.2. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.3. Sachant que le volume de la base versé pour atteindre l'équivalence est V_{BE} = 10 mL. Déterminer la concentration de la solution (S₁). En déduire celle de (S).

2.4. En se référant au **document-1**, vérifier que la solution (S) est convenable pour traiter les foins.

2.5. Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est pH_E = 8,3.

2.5.1. Calculer le rapport $\frac{[A^-]}{[HA]}$ dans la solution à l'équivalence.

2.5.2. Déduire l'espèce prédominante du couple (HA / A⁻).

2.5.3. On donne, dans le **document-3**, les deux indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Zone de virage	Couleur de l'espèce acide	Couleur de l'espèce basique
Phénolphtaléine	8,2 – 10	Incolore	Violet
Hélianthine	3,1 – 4,4	Rouge	Jaune

Document-3

Choisir, l'indicateur coloré convenable pour réaliser ce dosage. Justifier.

Exercice 3 (7 points) Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide et les esters sont des dérivés de l'acide carboxylique. Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide sont plus réactifs que les acides carboxyliques correspondants. Les esters possèdent une odeur agréable.

Le but de cet exercice est d'identifier certains composés organiques et de préparer un ester.

1. Identification d'un acide carboxylique (A)

L'analyse élémentaire d'un monoacide carboxylique (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique, conduit au résultat suivant : Pourcentage en masse d'oxygène : % (O) = 43,24.

Donnée : - Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$.

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'acide carboxylique (A) est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

1.2. Identifier l'acide carboxylique (A).

2. Identification d'un alcool (B)

L'oxydation ménagée d'un monoalcool saturé et non cyclique (B) donne un composé (C).

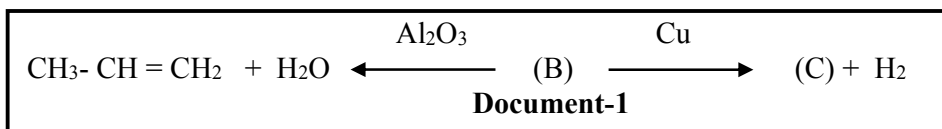
Deux tests sont réalisés pour identifier (C):

- **Premier test :** le composé (C) donne un précipité jaune-orangé avec 2,4-DNPH.
- **Deuxième test :** la liqueur de Fehling reste bleue lorsqu'elle est ajoutée à chaud au composé (C).

2.1. Préciser la classe de l'alcool (B).

2.2. Identifier les composés (B) et (C), sachant que la molécule de l'alcool (B) possède trois atomes de carbone.

2.3. L'alcool (B) subit les deux réactions représentées dans le **document-1**.



En se référant au **document-1**, déduire une caractéristique d'un catalyseur.

3. Préparation d'un ester

Le rendement de la réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire est de 67 % et celui d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool secondaire est de 60 %.

$M(\text{ester}) = 116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Document-2

On introduit 0,2 mol d'acide carboxylique (A) et 0,2 mol d'alcool (B) dans un ballon avec quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant un certain temps. Un équilibre chimique est atteint.

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de préparation de l'ester, en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'ester formé.
- 3.2. Déterminer la masse de l'ester formé à l'équilibre.
- 3.3. Lors d'une séance de travaux pratiques, deux élèves ont réalisé le protocole expérimental cité précédemment sans ajouter initialement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le premier élève pense que cela n'affecte pas la masse de l'ester formé à l'équilibre tandis que, le deuxième élève pense que la masse de l'ester à l'équilibre sera plus petite.
Lequel des deux élèves a raison? Justifier.
- 3.4. Pour améliorer le rendement de cette réaction d'estérification, un troisième élève propose de remplacer l'acide carboxylique (A) par le chlorure d'acyle approprié.
 - 3.4.1. Justifier cette proposition.
 - 3.4.2. Écrire l'équation de la réaction correspondante en utilisant les formules semi-développées.

Exercice 1 (6 points) Etude cinétique de la réaction d'oxydation du zinc métallique

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note
1.1	$n_{Zn} = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{65,4} = 0,0076 \text{ mol} \quad n_{(H_3O^+)_0} = C_a V_a = 0,4 \times 0,075 = 0,03 \text{ mol}$ $R_{(Zn)} = \frac{0,0076}{1} < R_{(H_3O^+)} = \frac{0,03}{2} = 0,015 \quad Zn \text{ est le réactif limitant.}$	0,75
1.2	<p>D'après le R.S : $n_{(Zn)_0} = n_{(Zn^{2+})_\infty} = 0,0076 \text{ mol}$</p> $[Zn^{2+}]_\infty = \frac{n_{Zn^{2+}}}{V_S} = \frac{0,0076}{0,075} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.3	<p>À tout instant t : $n_{(Zn^{2+})\text{formé}(t)} = n_{(H_2)\text{formé}(t)}$; $n_{(Zn^{2+})\text{formé}(t)} = \frac{V_{H_2(t)}}{V_m}$</p> <p>En divisant par V solution en L on aura</p> $[Zn^{2+}]_t = \frac{V_{H_2(t)}}{V_m \times V_S} = \frac{V_{H_2(t)} \cdot 10^{-3}}{24 \times 0,075} = 5,55 \cdot 10^{-4} V_{H_2(t)}$	1
1.4	$[Zn^{2+}]_{t=190\text{min}} = 5,55 \cdot 10^{-4} \times 160 = 0,089 \text{ mol.L}^{-1} < [Zn^{2+}]_\infty = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Alors cet instant ne représente pas la fin de cette réaction.</p>	0,5
2.1		1
2.2	<p>$t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour former la moitié quantité des ions Zn^{2+} susceptible de se former à la fin de la réaction.</p> <p>A $t_{1/2}$: $[Zn^{2+}]_{1/2} = [Zn^{2+}]_\infty / 2 = 0,1 / 2 = 50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ graphiquement</p> <p>$t_{1/2} = 43 \text{ min}$</p>	0,75
2.3.1	<p>La concentration des réactifs est un facteur cinétique, en augmentant la concentration initiale des réactifs la vitesse initiale de formation des ions Zn^{2+}</p>	0,75

	augmente de même. $v'_o > v_o$	
2.3.2	La température n'affecte pas la concentration des ions Zn^{2+} à la fin de la réaction, car en diminuant la température de 25 à 15°C la vitesse de formation des ions Zn^{2+} diminue mais la concentration de ces ions à t_∞ ne varie pas. b- $[Zn^{2+}]_\infty = [Zn^{2+}]'_\infty$	0,75

Exercice 2 (7 points)

L'acide propionique

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note
1.1	L'acide est faible si pH est $>$ à $-\log C_a$ avec $-\log C_a = \log 10^{-2} = 2$ $pH = 3,45 > 2$ donc l'acide propionique est un acide faible.	0,5
1.2	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$	0,5
1.3	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ <p>À $t = 0$ C_a excès - -</p> <p>À t_{eq} $C_a - x$ excès x x</p> $K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} = \frac{(10^{-3,45})^2}{10^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-5}$ <p>Et $pK_a = -\log K_a = 4,9$</p>	1,25
2.1	Erlenmeyer de 100 mL, burette graduée de 25 mL et pipette jaugée de 10 mL.	0,75
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $HA + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$	0,5
2.3	À l'équivalence : $n(HA)$ initial dans 10 mL = $n(HO^-)$ versé dans V_{bE} $C_1 \times V_a = C_b \times V_{bE}$ $C_1 = C_b \times V_{bE} / V_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C = 150 \times C_1 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.4	La concentration massique de la solution (S) est alors $C_m = C \times M (HA)$ $C_m = 1,5 \times 74 = 111 \text{ g.L}^{-1}$ La masse d'acide propionique contenue dans 100 L de solution est : $m = C_m \times V = 111 \times 100 = 11100 \text{ g} = 11,1 \text{ kg} > 10 \text{ Kg}$ La solution (S) est convenable pour traiter le foin.	1
2.5.1	Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est donné par la relation : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$; $8,3 = 4,9 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$; $3,4 = \log \frac{[A^-]}{[HA]}$; $\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{3,4} = 2512$	0,5
2.5.2	Puisque $[A^-] = 2512 [HA]$; $[A^-] > 10 [HA]$ alors l'espèce A^- prédomine	0,5
2.5.3	$pH_E = 8,3$ est inclus dans la zone de virage de la phénolphtaléine [8,2-10] Donc la phénolphtaléine est l'indicateur convenable à ce dosage.	0,5

Exercice 3 (7 points)

Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note
1.1	La formule générale d'un monoacide carboxylique saturé et non cyclique est donnée par: $C_nH_{2n}O_2$ D'après la loi des proportions définies : $\frac{m_O}{100} = \frac{M}{16 \times 2}$; $\frac{16 \times 2}{43,24} = \frac{M}{100}$; $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$	0,75

	$12n + 2n + 32 = 74 \quad n = 3$ d'où la formule brute de (A) est $C_3H_6O_2$											
1.2	CH_3-CH_2-COOH acide propanoïque	0,5										
2.1	Puisque l'oxydation ménagée de l'alcool (B) donne un composé (C) qui donne un précipité jaune-orangé avec DNPH et un test négatif avec la liqueur de Fehling. (C) est une cétone et (B) est un alcool secondaire.	0,75										
2.2	(B): $CH_3-CHOH-CH_3$ propan-2-ol (C): $CH_3-CO-CH_3$ propanone	1										
2.3	Sélectivité du catalyseur. Le même réactif a donné deux produits différents selon le choix du catalyseur.	0,5										
3.1	$CH_3-CH_2-COOH + CH_3-CHOH-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-CH_2COOCH(CH_3)_2 + H_2O$ Propanoate de 1-méthyléthyle	1										
3.2	$A + B \rightleftharpoons \text{ester} + H_2O$ <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>À $t = 0$</td> <td>0,2</td> <td>0,2</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>À t_{eq}</td> <td>0,2-x</td> <td>0,2-x</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </table> Mélange équimolaire pas d'excès. (si la réaction est totale) $n_{(\text{ester})_{the}} = n_A = 0,2 \text{ mol}$ $n_{(\text{ester})_{exp}} = R \times n_{(\text{ester})_{the}} = 0,6 \times 0,2 = 0,12 \text{ mol}$ $m = n \times M = 0,12 \times 116 = 13,92 \text{ g}$	À $t = 0$	0,2	0,2	-	-	À t_{eq}	0,2-x	0,2-x	x	x	1
À $t = 0$	0,2	0,2	-	-								
À t_{eq}	0,2-x	0,2-x	x	x								
3.3	L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré accélère la réaction d'estérification pour atteindre l'équilibre en un temps plus court sans modifier le rendement ni la quantité de l'ester à l'équilibre, (il joue le rôle d'un catalyseur). Le premier élève a raison.	0,5										
3.4.1	Si on remplace l'acide propanoïque par son dérivé chloré, la réaction devient totale, alors le rendement de la réaction d'estérification est amélioré.	0,5										
3.4.2	$CH_3-CH_2-COCl + CH_3-CHOH-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2COOCH(CH_3)_2 + HCl$	0,5										