

Cette épreuve, constituée de trois exercices, comporte neuf pages numérotées de 1 à 9.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.
Traiter les trois exercices suivants sur la feuille de réponses :

مسابقة في مادة الكيمياء

المدة: ساعتان

(بالغة الفرنسية)

الاسم:

الرقم:

Exercice 1 : (6 points)**La soude caustique « NaOH »**

Au laboratoire, la soude caustique se trouve sous forme de pastilles. L'hydroxyde de sodium NaOH ou soude caustique est une base forte très soluble dans l'eau. Un flacon contient des pastilles de NaOH en absence de toute indication sur leur pureté.

Le but de cet exercice est :

- de déterminer le degré de pureté de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans les pastilles de soude caustique
- d'étudier la réaction de cette base avec un acide faible.

Donnée: Masse molaire : $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Préparation d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium

Une solution (S) de volume $V = 1 \text{ L}$ est préparée en dissolvant une masse $m = 1,20 \text{ g}$ de pastilles d'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée.

- Citer le matériel indispensable pour préparer la solution (S).

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

On introduit un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) de concentration C_b dans un bécher, on y ajoute un certain volume d'eau distillée pour bien immerger l'électrode combinée du pH-mètre.

Un dosage pH-métrique est réalisé en ajoutant progressivement une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le bécher. Le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{aE} = 11,2 \text{ mL}$.

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

2.2. Montrer que la concentration d'hydroxyde de sodium dans la solution (S) est

$$C_b = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}.$$

2.3. Sachant que le pourcentage massique de NaOH se calcule d'après :

$$\% = \frac{m_{(\text{NaOH})}}{m \text{ de pastilles d'hydroxyde de sodium}} \times 100$$

- Trouver m (NaOH) dans 1L de solution.
- Calculer le pourcentage le massique de NaOH.

2.4. Les propositions suivantes sont correctes. Justifier-les :

2.4.1. L'addition de l'eau distillée dans le bécher avant le dosage n'a pas affecté V_{aE} .

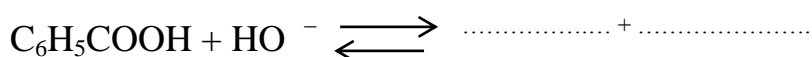
2.4.2. Le bleu de bromothymol (Jaune – 6 – 7,6 – Bleu) est l'indicateur coloré le plus convenable pour réaliser ce dosage.

3. Réaction d'hydroxyde de sodium avec l'acide benzoïque

Données: $pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2$ $pK_a (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$

Un volume $V_1 = 20 \text{ ml}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium (S) de concentration $C_b = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}$ est versé dans un bécher contenant un volume $V_2 = 30 \text{ ml}$ d'une solution d'acide benzoïque de concentration $C_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$

3.1. Compléter l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion HO^- :



3.2. - Donner l'expression de la constante K_R de cette réaction.

- Calculer sa valeur en fonction de pK_a donné ($\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$).
- En déduire qu'elle est totale.

3.3. - Calculer la quantité de matière de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et celle de HO^- .

- Déterminer le réactif limitant.

3.4. Etant donné que le pH de la solution obtenue se calcule d'après :

$$- \text{pH} = \text{pka} (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) + \log \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) \text{ formé}}{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \text{ restant}}$$

- Calculer : n ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$) formé
- Déduire la valeur de pH de la solution.

Exercice 2 : (7 points)**L'acétate d'isoamyle**

L'acétate d'isoamyle est un ester utilisé dans l'industrie chimique comme arôme alimentaire.

Au laboratoire il peut être préparé selon la réaction d'équation nominale représentée par :

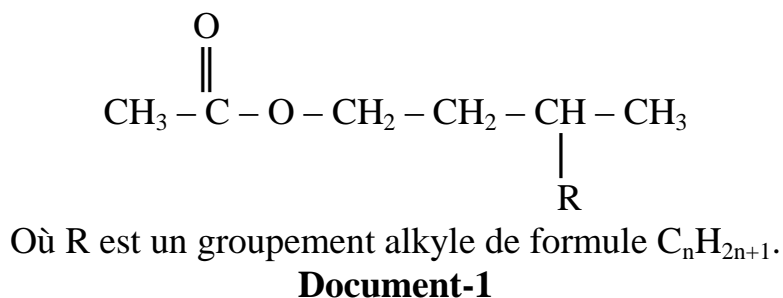


Le but de cet exercice est d'identifier cet ester et de réaliser ensuite sa synthèse.

1. Détermination de la formule structurale de l'acétate d'isoamyle

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

La formule structurale de l'acétate d'isoamyle, noté (E), est donnée dans le **document-1** :



L'analyse élémentaire de l'acétate d'isoamyle montre que son pourcentage massique en oxygène est 24,61 %.

- 1.1. Montrer que la masse molaire de l'ester (E) est égale à 130 g.mol^{-1} .
- 1.2. Vérifier que R est un radical méthyle de formule CH_3 .
- 1.3. Donner le nom systématique de l'ester (E).
- 1.4. L'alcool isoamylique (B) peut être préparé à partir d'un composé organique (C).

On réalise les tests chimiques donnés dans le **document-2** :

N° du test	Réactifs	Résultat
Test 1	Composé (C) + 2,4-D.N.P.H	Test positif
Test 2	Composé (C) + liqueur de Fehling à chaud	Test positif

Document-2

1.4.1. Indiquer ce qu'on observe dans les deux tests (1) et (2).

1.4.2. Quelle information peut-on tirer :

- du résultat positif du test 1.
- du résultat positif du test 2.

1.4.3. Écrire en utilisant les formules semi-développées l'équation de la réaction de préparation de l'alcool (B) à partir du composé (C). (Formule de l'alcool (B) : $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$).



2. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

Données : - Masse volumique de l'acide éthanoïque : $\rho_{(\text{acide éthanoïque})} = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$
 - Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M_{(\text{acide éthanoïque})} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

On chauffe à reflux un mélange formé d'un volume $V_1 = 30 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque (A) et d'une quantité de matière $n_2 = 0,18 \text{ mol}$ d'alcool isoamylique (B) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. À un instant t , la quantité de l'ester recueilli est $n_{(\text{ester})} = 0,14 \text{ mol}$.

2.1. - Calculer la masse initiale de l'acide éthanoïque.

- Montrer que la quantité de matière initiale de l'acide éthanoïque est égale à 0,52 mol.

2.2. - Identifier le réactif limitant.

- Calculer la quantité maximale d'ester obtenu si la réaction est supposée totale.

- Déterminer le rendement de cette réaction de synthèse à la date t.

2.3. L'acétate d'isoamyle peut être obtenu aussi en remplaçant l'acide éthanoïque par un dérivé d'acide (D). Ce composé est obtenu par la déshydratation de l'acide éthanoïque en présence du P_2O_5 .

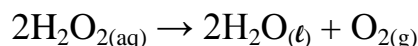
2.3.1. Donner la formule semi-développée du composé (D). Nommer-le.

2.3.2. Écrire en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification entre le composé (D) et l'alcool (B).

2.3.3. Citer deux caractéristiques de cette synthèse.

Exercice 3: (7 points) Etude cinétique de la décomposition de peroxyde d'hydrogène

La décomposition de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est une réaction très lente représentée par l'équation suivante :



Le but de cet exercice est:

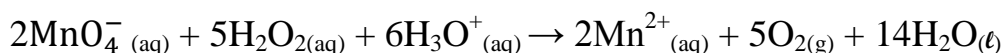
- de déterminer la concentration de la solution en H_2O_2 notée (S)
- d'étudier la cinétique de sa réaction de décomposition.

Donnée : $V_m = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Détermination de la concentration d'une solution (S) en H_2O_2

On réalise le dosage d'un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) acidifiée, de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume de permanganate de potassium versé pour atteindre l'équivalence est $V_E = 14,6 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de dosage est la suivante :



1.1. Indiquer la verrerie la plus précise pour prélever le volume V :

- a.** pipette jaugée de 20 mL. **b.** pipette jaugée de 10 mL **c.** pipette graduée de 20 mL

1.2. Choisir de la liste du **document-1** le matériel nécessaire pour réaliser le dosage.

Burette graduée : 25 mL

agitateur magnétique et son barreau

Fiole jaugée : 100 mL

Bécher : 100 mL

pH-mètre

Document-1

1.3. Sachant que l'ion permanganate MnO_4^- , de couleur violette, est la seule espèce colorée, **indiquer** comment détecter l'équivalence.

1.4. Montrer que la concentration initiale de H_2O_2 est : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Etude cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

On décompose en présence de quelques gouttes d'ions Fe^{3+} (catalyseur) 100 mL de la solution (S) de H_2O_2 . Le suivi cinétique approprié a conduit aux résultats suivants groupés dans le tableau du **document-2**:

t(min)	0	5	10	20	30	40
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (10^{-2} mol.L^{-1})	7,3	5,4	4,2	2,3	1,2	0,7

Document-2

2.1. Étant donné les échelles suivantes : Abscisses 1 cm pour 5 min

Ordonnées 1 cm pour $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

En se référant au **document-2**, tracer la courbe représentant la variation de la concentration de H_2O_2 en fonction de temps ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0-40min].

2.2. On détermine à deux instants différents la vitesse de disparition de H_2O_2 .

Faire correspondre chaque vitesse à l'instant convenable :

a. $t = 0$

i. $V = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

b. $t = 30 \text{ min}$

ii. $V = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

2.3. Indiquer le facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse de disparition de H_2O_2 au cours du temps.

2.4.- Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

- Déterminer graphiquement ce temps

2.5. L'étude cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2 de la même solution (S) peut être réalisée en mesurant le volume de dioxygène gazeux O_2 dégagé au cours de temps par une méthode appropriée.

2.5.1. Écrire la relation entre $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ consommé et $n(\text{O}_2)$ formé.

Sachant que $n_{(\text{O}_2)\text{formé}} = \frac{v_{(\text{O}_2)t}}{V_m}$:

- Montrer qu'à tout instant t , la concentration de peroxyde d'hydrogène $[\text{H}_2\text{O}_2]_t$ exprimée en mol.L^{-1} et le volume de dioxygène $V_{(\text{O}_2)}$ en mL dégagé, sont reliés par la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{1200}$$

2.5.2. À un instant t donné le volume de dioxygène O_2 dégagé est 87,6 mL. -

- Préciser si ce temps correspond à la fin de la réaction.