

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)

### Propriétés d'un alcool

Les alcools sont des produits d'une grande importance industrielle et commerciale. Ils se prêtent à des réactions chimiques aussi nombreuses que variées et sont utilisés dans la synthèse de nombreux composés comme les esters.

Le but de cet exercice est d'étudier les propriétés chimiques d'un alcool (A) et sa réaction avec l'acide méthanoïque.

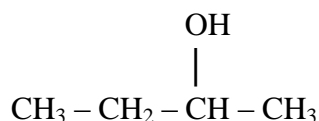
**Donnée :** Masse molaire en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M_{(\text{H})} = 1$  ;  $M_{(\text{C})} = 12$  ;  $M_{(\text{O})} = 16$ .

#### 1. Propriétés chimiques de l'alcool (A)

On dispose d'un monoalcool saturé et non cyclique noté (A). L'analyse quantitative de (A) montre que le pourcentage massique en oxygène est  $\% \text{O} = 21,62 \%$ .

1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool (A) est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

1.2. La formule semi-développée de l'alcool (A) est :



1.2.1. Indiquer la classe de l'alcool (A).

1.2.2. Donner son nom systématique.

1.2.3. Ecrire les formules semi-développées des trois autres alcools isomères de (A).

1.2.4. Justifier que la molécule de (A) est chirale.

1.2.5. Représenter selon Cram les deux énantiomères de (A).

1.3. L'oxydation ménagée de l'alcool (A) par une solution acidifiée de permanganate de potassium conduit à la formation d'un produit organique (B).

Corriger les propositions suivantes :

1.3.1. Le nom systématique de (B) est le butanal.

1.3.2. Le composé (B) donne avec le 2,4-DNPH des cristaux blancs.



## 2. Etude cinétique

À température constante  $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , on mélange un volume  $V_1 = 200\text{ mL}$  de la solution ( $S_1$ ) d'eau de Javel de concentration  $C_1 = 0,25\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  avec un excès d'une solution d'ammoniac. Par une méthode appropriée, on détermine la quantité de matière de  $\text{N}_2$  formé à différents instants  $t$ . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-3** :

t (min)	2	4	6	8	10	12	16
$n(\text{N}_2)$ ( $10^{-3}\text{ mol}$ )	4,3	8,0	10,3	12,0	13,3	14,3	15,5

**Document-3**

- 2.1. Calculer le nombre de moles initial des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .
- 2.2. Vérifier si la date  $t = 16\text{ min}$  représente la fin de la réaction.
- 2.3. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de ( $\text{N}_2$ ) en fonction du temps :  $n_{(\text{N}_2)} = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 - 16\text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes :  
En abscisses : 1 cm pour 1 min ;  
En ordonnées : 1 cm pour  $1,0\cdot 10^{-3}\text{ mol}$ .
- 2.4. Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de ( $\text{N}_2$ ) en fonction du temps.
- 2.5. Choisir la bonne réponse. La vitesse de formation de ( $\text{N}_2$ ) à un instant  $t$  donnée notée  $V_{(\text{N}_2)t}$ , et la vitesse de disparition de ( $\text{ClO}^-$ ) au même instant  $t$  notée  $V_{(\text{ClO}^-)t}$  sont reliées par la relation :
  - a.  $V_{(\text{ClO}^-)t} = 3 V_{(\text{N}_2)t}$ .
  - b.  $V_{(\text{ClO}^-)t} = \frac{V_{(\text{N}_2)t}}{3}$
  - c.  $V_{(\text{ClO}^-)t} = V_{(\text{N}_2)t}$ .
- 2.6. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- 2.7. On reprend l'étude cinétique précédente en apportant une seule modification : on opère maintenant à une température  $T'$  supérieure à  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
Préciser, dans cette étude, si la proposition suivante est vraie ou fausse :  
Le nombre de moles de ( $\text{N}_2$ ) formé à  $t = 4\text{ min}$  sera inférieur à  $8,0\cdot 10^{-3}\text{ mol}$ .

### Exercice 3 (7 points)

### Dosage d'une solution d'acide éthanoïque

L'acide éthanoïque est un acide faible de formule  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . A la température ambiante, c'est un liquide incolore d'odeur piquante et très miscible à l'eau.

On se propose dans cet exercice d'étudier le comportement de l'acide éthanoïque dans l'eau et de déterminer sa concentration molaire par dosage pH-métrique.

- Données :**
- Cette étude est réalisée à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - $\text{pK}_a$  du couple ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) = 4,8.

#### 1. Etude du comportement de l'acide éthanoïque dans l'eau

On dispose au laboratoire d'un flacon contenant une solution (S) d'acide éthanoïque de concentration molaire inconnue  $C_a$ .

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.  
 1.2. Soit  $\alpha$  le degré de dissociation de l'acide éthanoïque dans l'eau, vérifier la relation suivante :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

- 1.3. Montrer que la valeur de  $\alpha$  est voisine de 0,04, sachant que le pH de la solution (S) est égal à 3,4.  
 1.4. En se basant sur la valeur de  $\alpha$ , justifier que l'acide éthanoïque est un acide faible.

## 2. Dosage de la solution (S) d'acide éthanoïque

On introduit dans un bécher un volume  $V_a = 20,0$  mL de la solution (S) d'acide éthanoïque et un certain volume d'eau distillée pour assurer une bonne immersion de l'électrode combinée du pH-mètre. On ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Un extrait des résultats expérimentaux est donné dans le **document-1** :

$V_b$ (mL)	0	5	10	15
pH	3,5	4,8	pH <sub>E</sub>	11,2

**Document-1**

- 2.1. Choisir, de la liste du **document-2**, le matériel indispensable pour réaliser ce dosage.

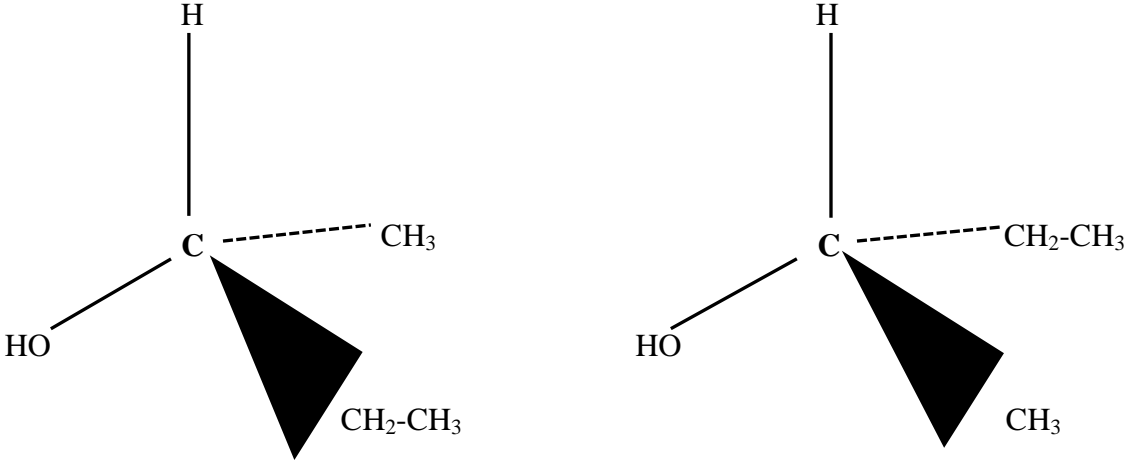
- Fioles jaugées : 50 et 100 mL	- Bécher : 100 mL
- Eprouvettes graduées : 10, 20 et 50 mL	- Agitateur magnétique et son turbulent
- Burette graduée de 25 mL	- pH – mètre et son électrode combinée
- Balance de précision	

**Document-2**

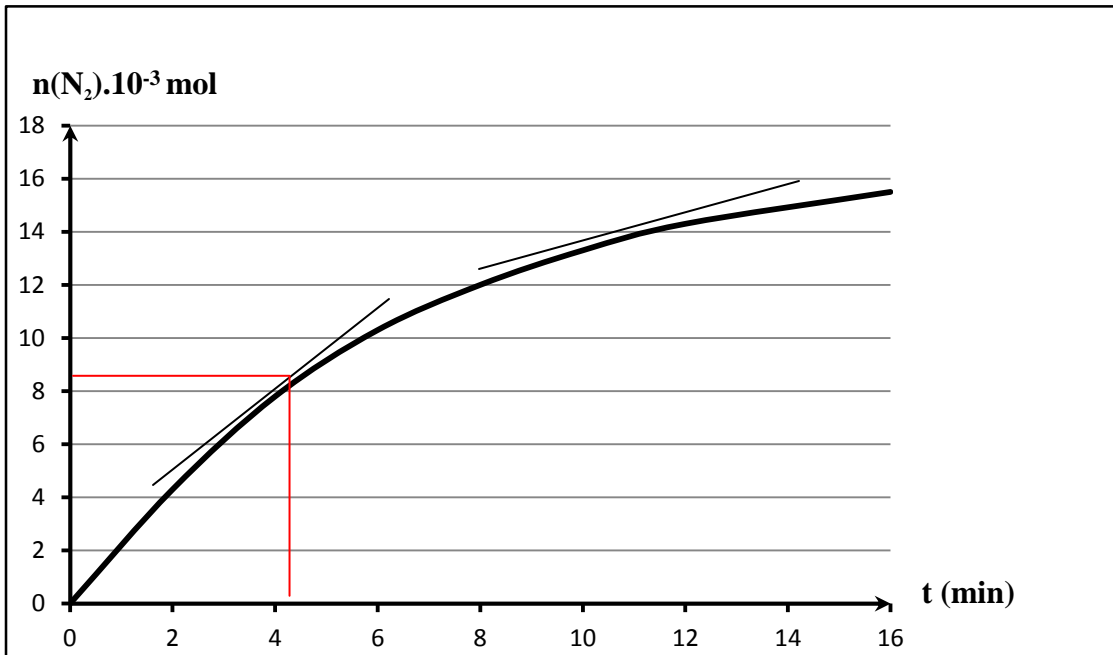
- 2.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.  
 2.3. En se basant sur les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence, préciser le point qui correspond à l'équivalence :  
 A ( $V_{bE} = 10$  mL ; pH<sub>E</sub> = 8,3) ; B ( $V_{bE} = 10$  mL ; pH<sub>E</sub> = 7) ; C ( $V_{bE} = 10$  mL ; pH<sub>E</sub> = 5,8).  
 2.4. Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en acide éthanoïque.  
 2.5. Tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de la base ajoutée,  $\text{pH} = f(V_b)$  passant par les quatre points remarquables de l'extrait du tableau du **document-1**.  
 Prendre les échelles suivantes : En abscisses 1 cm = 1 mL ; En ordonnées 1 cm = 1 unité de pH.  
 2.6. En se référant au **document-1** et en utilisant l'axe de prédominance des espèces du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ , préciser l'espèce qui prédomine à la fin du dosage pour  $V_b = 15$  mL.

Exercice 1 (7 points)

Propriétés d'un alcool

Partie	Corrigé	Note															
1.1	La formule générale d'un alcool saturé et non cyclique est donné par $C_nH_{2n+2}O$ . D'après la loi des proportions définies : $\frac{16 \times 1}{\% O} = \frac{12n + 2n + 2 + 16}{100}$ ; $\frac{16}{21,62} = \frac{14n + 18}{100}$ ; $n = 4$ D'où la formule moléculaire de (A) est $C_4H_{10}O$	0,75															
1.2.1	(A) est un alcool secondaire.	0,25															
1.2.2	Butan-2-ol	0,25															
1.2.3	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - C - CH_3 \\   \\ OH \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 - CH - CH_2OH \end{array}$	0,75															
1.2.4	(A) est chiral car il possède un carbone asymétrique qui est le carbone 2 (lié à 4 substituants différents)	0,5															
1.2.5		0,75															
1.3.1	La butanone.	0,5															
1.3.2	(B) donne avec DNPH un précipité jaune-orangé Ou (B) donne avec $NaHSO_3$ des cristaux blancs	0,5															
2.1	$HCOOH + HO - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons HCOO - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 + H_2O$	0,75															
2.2	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;">Acide méthanoïque</td> <td style="text-align: center;">+ (A)</td> <td style="text-align: center;"><math>\rightleftharpoons</math></td> <td style="text-align: center;">(E)</td> <td style="text-align: center;">+ H<sub>2</sub>O</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A t = 0</td> <td style="text-align: center;">0,2 mol</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A t<sub>éq</sub></td> <td style="text-align: center;">0,08 mol</td> <td></td> <td style="text-align: center;">0,12 mol</td> <td style="text-align: center;">0,12 mol</td> </tr> </table>	Acide méthanoïque	+ (A)	$\rightleftharpoons$	(E)	+ H <sub>2</sub> O	A t = 0	0,2 mol		0	0	A t <sub>éq</sub>	0,08 mol		0,12 mol	0,12 mol	1
Acide méthanoïque	+ (A)	$\rightleftharpoons$	(E)	+ H <sub>2</sub> O													
A t = 0	0,2 mol		0	0													
A t <sub>éq</sub>	0,08 mol		0,12 mol	0,12 mol													
2.3	$K_c = \frac{[E][H_2O]}{[Acide][A]} = \frac{(0,12/V)^2}{(0,08/V)^2} = \frac{(0,12)^2}{(0,08)^2} = 2,25$	0,5															
2.4	c. $t < t'$ Le catalyseur est un facteur cinétique, en absence du catalyseur la vitesse de la réaction diminue et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sera plus grand.	0,5															

## Exercice 2 (6 points) Cinétique de l'oxydation de l'eau de Javel par l'ammoniac

Partie	Corrigé	Note
1.1	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_0 = n_1; C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1; F = \frac{C_0}{C_1} = \frac{V_1}{V_0}; V_0 = \frac{V_1}{F} = \frac{250}{25} = 10 \text{ mL.}$	0,5
1.2	la verrerie nécessaire pour préparer la solution (S <sub>1</sub> ) : Fiole jaugée de 250 mL, pipette jaugée de 10 mL (bêcher 100 mL).	0,5
2.1	$n(\text{ClO}^-)$ initial = $C_1 \times V_1 = 0,25 \times 0,2 = 5.10^{-2}$ mol.	0,5
2.2	D'après le R.S. : $n(\text{ClO}^-)_0 / 3 = n(\text{N}_2)_\infty$ ; $n(\text{N}_2)_\infty = 5.10^{-2} / 3 = 16,6.10^{-3}$ mol Or à $t = 16$ min on a $n(\text{N}_2) = 15,5.10^{-3}$ mol < $16,6.10^{-3}$ mol. Donc $t = 16$ min ne correspond pas à la fin de la réaction.	0,75
2.3		1
2.4	La vitesse instantanée de formation de N <sub>2</sub> est égale à la pente de la tangente menée à la courbe au point d'abscisse t. La pente de la tangente diminue à chaque point de la courbe alors la vitesse instantanée de formation de N <sub>2</sub> diminue au cours du temps.	0,75
2.5	a. $V_{(\text{ClO}^-)}_t = 3 V_{(\text{N}_2)}_t$ .	0,5
2.6	Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire au bout duquel la quantité de N <sub>2</sub> devient égale à la moitié de sa valeur maximale À $t_{1/2}$ : $n(\text{N}_2)_{t_{1/2}} = n(\text{N}_2)_\infty / 2 = 16,6.10^{-3} / 2 = 8,3.10^{-3}$ mol. Graphiquement $t_{1/2} = 4,3$ min.	1
2.7	Faux. La température est un facteur cinétique lorsqu'elle augmente la vitesse de la réaction augmente alors le nombre de mole de N <sub>2</sub> à l'instant $t = 4$ min sera supérieur à $8,0.10^{-3}$ mol.	0,5

**Exercice 3 (7 points)**

**Dosage d'une solution d'acide éthanoïque**

Partie	Corrigé	Note
1.1	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ <p>à t = 0      <math>C_a</math>      solvant      0      0</p> <p>à t<sub>éq</sub>      <math>C_a - C_a \alpha</math>      solvant      <math>C_a \alpha</math>      <math>C_a \alpha</math></p> <p>d'après le tableau, on déduit que : <math>\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_a \alpha}{C_a(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha}</math></p>	0,75
1.3	<p>D'après la relation : <math>\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}</math> ; <math>3,4 - 4,8 = \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}</math></p> <p><math>-1,4 = \log \frac{\alpha}{1-\alpha}</math> ; <math>\frac{\alpha}{1-\alpha} = 10^{-1,4}</math> ; <math>\alpha = 0,038 \approx 0,04</math>.</p>	0,5
1.4	Comme $\alpha = 0,04 < 1$ donc l'acide éthanoïque réagit partiellement avec l'eau donc $\text{CH}_3\text{COOH}$ est un acide faible.	0,25
2.1	Le matériel indispensable pour réaliser ce dosage : Bécher : 100 mL, burette graduée de 25 mL, pH - mètre et son électrode combinée et agitateur magnétique et son turbulent.	1
2.2	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.3	Les espèces chimiques présentes dans le bécher à l'équivalence sont : $\text{Na}^+$ (ion indifférent) ; $\text{H}_2\text{O}$ (neutre) et $\text{CH}_3\text{COO}^-$ (ion à caractère basique) donc $\text{pH}_E > 7$ alors le point qui correspond à l'équivalence est A ( $V_{bE} = 10 \text{ mL}$ ; $\text{pH}_E = 8,3$ ).	0,75
2.4	À l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ introduit dans le bécher dans $V_a = n(\text{HO}^-)$ versé par la burette dans $V_{bE}$ $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$ ; $C_a = C_b \times V_{bE} / V_a = 2.10^{-2} \times 10.10^{-3} / 20.10^{-3} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	1
2.5		1
2.6	<p>← <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> prédomine   <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> prédomine →</p> <p style="text-align: center;"> <math>\text{pKa} - 1</math>                      <math>\text{pKa}</math>                      <math>\text{pKa} + 1</math>                      <math>\text{pH}</math>              3,8                              4,8                              5,8                              11,2         </p> <p>Pour <math>V_b = 15 \text{ mL}</math>; <math>\text{pH} = 11,2 &gt; \text{pKa} + 1 = 5,8</math> alors <math>\text{CH}_3\text{COO}^-</math> est l'espèce prédominante.</p>	0,75