

الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة: ساعتان
------------------	--

Cette épreuve, constituée de trois exercices, 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)

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 dans les pastilles de soude caustique et 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 de la solution 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. Déduire le degré de pureté (pourcentage massique) de NaOH, dans ces pastilles.

2.4. Justifier chacune des propositions suivantes :

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'un des indicateurs colorés convenable pour réaliser ce dosage.

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

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

Un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'hydroxyde de sodium (S) de concentration C_b est ajouté dans un bécher contenant $V_2 = 30 \text{ mL}$ d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $C_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde HO^- .
- 3.2. Calculer la constante K_R de cette réaction. En déduire qu'elle est totale.
- 3.3. Déterminer le réactif limitant.
- 3.4. Trouver le pH de la solution obtenue.

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 :

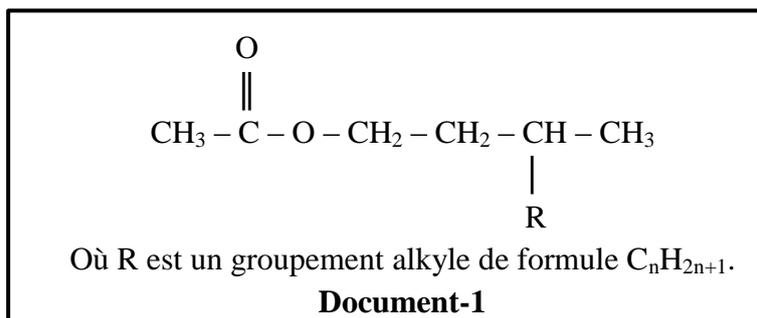


Le but de cet exercice est d'identifier cet ester et de réaliser ensuite sa synthèse.

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

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

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. Dédurre d'après le résultat de chaque test la famille du composé (C).
- 1.4.3. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de l'alcool (B) à partir du composé (C).

2. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

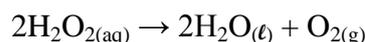
Données : - Masse volumique de l'acide éthanóique : $\rho_{(\text{acide éthanóique})} = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$.
 - Masse molaire de l'acide éthanóique : $M_{(\text{acide éthanóique})} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

On chauffe à reflux un mélange formé d'un volume $V_1 = 30 \text{ mL}$ d'acide éthanóique (A) et $n_2 = 0,18 \text{ mol}$ 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. Montrer que la quantité de matière initiale de l'acide éthanóique est égale à 0,52 mol.
- 2.2. Déterminer le rendement de cette réaction de synthèse à la date t .
- 2.3. L'acétate d'isoamyle peut être obtenu en remplaçant l'acide éthanóique par un dérivé d'acide (D). Ce composé (D) est obtenu par la déshydratation de l'acide éthanóique en présence du P_2O_5 .
 - 2.3.1. Donner la formule semi-développée du composé (D). Nommer-le.
 - 2.3.2. Ecrire, 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 réaction.

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 :

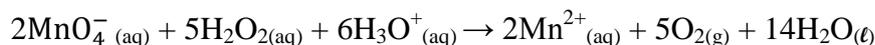


Le but de cet exercice est de déterminer la concentration d'une solution (S) en H_2O_2 et d'étudier la cinétique de sa réaction de décomposition.

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

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

On dose un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution (S) par une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$), de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. 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

Exercice 1 : (6 points)

La soude caustique « NaOH »

Partie	Corrigé	Note										
1.1	Balance de précision et fiole jaugée de 1000 mL.	0.5										
2.1	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	0.5										
2.2	À l'équivalence la quantité de base présente dans V_b est en rapport stœchiométrique avec la quantité d'acide versé dans V_{aE} : $\frac{n_{HO^- (présent)}}{1} = \frac{n_{(H_3O^+)versé}}{1}$; $C_b V_b = C_a V_E$; $C_b = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}$	1										
2.3	$m_{(NaOH)} = n_{(NaOH)} \times M_{(NaOH)} = C_b \times V \times M_{(NaOH)} = 0,028 \times 1 \times 40 = 1,12 \text{ g}$ % massique de NaOH = $\frac{1,12}{1,2} \times 100 = 93,33\%$	0.75										
2.4.1	L'addition de l'eau distillée dans le bécher avant le dosage n'affecte pas V_{aE} car le nombre de mole du soluté NaOH présent dans le bécher ne varie pas, $n_{(H_3O^+)versé}$ reste le même et comme la concentration C_a est constante alors V_{aE} ne varie pas.	0.5										
2.4.2	Pour un dosage acide fort – base forte, $pH_E = 7$ est inclus dans la zone de virage de l'indicateur du bleu de bromothymol (Jaune – 6 – 7,6 – Bleu).	0.5										
3.1	$C_6H_5COOH + HO^- \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_2O$	0.5										
3.2	$K_R = 10^{ApKa} = 10^{(14-4,2)} = 10^{9,8} = 6,3 \cdot 10^9$ $K_R > 10^4$ Donc la réaction est totale.	0.5										
3.3	$n_{(C_6H_5COOH)} = C_2 \times V_2 = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{(HO^-)} = C_b \times V_1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $R_{(C_6H_5COOH)} > R_{(HO^-)}$; HO^- est le réactif limitant	0.5										
3.4	$C_6H_5COOH + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;">A t=0</td> <td style="width: 20%;">12.10⁻³ mol</td> <td style="width: 20%;">4,8.10⁻³ mol</td> <td style="width: 20%;">0</td> <td style="width: 20%;">excès</td> </tr> <tr> <td>A t_f</td> <td>7,2.10⁻³ mol</td> <td>0</td> <td>4,8.10⁻³ mol</td> <td>excès</td> </tr> </table> $pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = pK_a + \log \frac{n_{C_6H_5COO^-} / V}{n_{C_6H_5COOH} / V} = 4,2 + \log \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 4,023$	A t=0	12.10 ⁻³ mol	4,8.10 ⁻³ mol	0	excès	A t _f	7,2.10 ⁻³ mol	0	4,8.10 ⁻³ mol	excès	0.75
A t=0	12.10 ⁻³ mol	4,8.10 ⁻³ mol	0	excès								
A t _f	7,2.10 ⁻³ mol	0	4,8.10 ⁻³ mol	excès								

Exercice 2: (7 points)

L'acétate d'isoamyle

Partie	Corrigé	Note
1.1	D'après la loi des proportions définies : $\frac{16 \times 2}{\% O} = \frac{M}{100}$; $\frac{32}{24,61} = \frac{M}{100}$; $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$	0.5
1.2	$M = (6 \times 12) + (11 \times 1) + (2 \times 16) + 12n + 2n + 1 = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $14n = 130 - 116$; $14n = 14$; $n = 1$ d'où la formule du radical R est : CH_3	0.5
1.3	Ethanoate de 3-méthylbutyle.	0.5
1.4.1	Test 1 : On observe la formation d'un précipité jaune-orangé. Test 2 : On observe la formation d'un précipité rouge-brique.	0.5
1.4.2	Puisque le compose (C) donne un test positif avec 2,4-DNPH et un test positif avec la liqueur	0.5

	de Fehling à chaud donc (C) est un aldéhyde.	
1.4.3	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	0.75
2.1	$n_{(\text{acide})} = \frac{m_{(\text{acide})}}{M_{(\text{acide})}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,05 \times 30}{60} = 0,52 \text{ mol}$	0.5
2.2	<p>Si la réaction était totale :</p> $R_{(\text{acide})} = 0,52 > R_{(\text{alcool})} = 0,18 ; \text{ L'alcool est le réactif limitant}$ <p>D'après R.S :</p> $\frac{n_{(\text{alcool})}}{1} = \frac{n_{(\text{ester})\text{the}}}{1} = 0,18 \text{ mol}$ $R = \frac{n_{(\text{ester})\text{exp}}}{n_{(\text{ester})\text{the}}} \times 100 = \frac{0,14}{0,18} \times 100 = 77,77\%$	1.25
2.3.1	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ <p>Anhydride éthanique</p>	0.75
2.3.2	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{HO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \text{COOH}$	0.75
2.3.3	En remplaçant l'acide (C) par son dérivé (D) la réaction sera rapide, totale (exothermique).	0.5

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

Partie	Corrigé	Note
1.1	b. pipette jaugée de 10 mL	0.25
1.2	Burette graduée : 25 mL, agitateur magnétique et son barreau et Bécher : 100 mL.	0.75
1.3	L'équivalence est détectée par la persistance de couleur violette à une goutte près.	0.5
1.4	<p>A l'équivalence:</p> $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{present})}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^- (\text{versee})}}{2} ; \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times V_0}{5} = \frac{C_1 \times V_E}{2} ; [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{5 \times 2 \cdot 10^{-2} \times 14,6 \times 10^{-3}}{2 \times 10 \times 10^{-3}} = 0,073 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1
2.1		1
2.2	a-ii b-i	0.5
2.3	La concentration du réactif H ₂ O ₂ est le facteur cinétique responsable de cette évolution de la vitesse.	0.5

2.4	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité initiale du réactif H_2O_2 . $\frac{[H_2O_2]_0}{2} = \frac{7,3 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ graphiquement $t_{1/2} = 12 \text{ min.}$	1
2.5.1	<p>A t donné ; $n_{(H_2O_2) \text{ rest}} = n_{(H_2O_2)_0} - n_{(H_2O_2) \text{ réagi}}$</p> <p>D'après le R.S :</p> $\frac{n_{H_2O_2(\text{éagi})}}{2} = \frac{n_{O_2(\text{formé})}}{1}; n_{H_2O_2(0)} - n_{H_2O_2(\text{res tan t})} = 2 \frac{V_{O_2} \times 10^{-3}}{V_m};$ <p>En divisant par le volume de la solution V_s en L</p> $[H_2O_2]_t = \frac{n_{H_2O_2(0)}}{V_s} - 2 \frac{V_{O_2} \times 10^{-3}}{V_m \times V_s}$ $[H_2O_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{V_{O_2} \times 10^{-3}}{24 \times 0,1}; [H_2O_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{1200}.$	1
2.5.2	<p>Pour un volume de O_2 formé égal à 87,6 mL, la concentration de H_2O_2 restant est :</p> $[H_2O_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{87,6 \times 10^{-3}}{24 \times 0,1} = 0; \text{ Donc le temps t représente la fin de la réaction.}$	0.5