

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 :

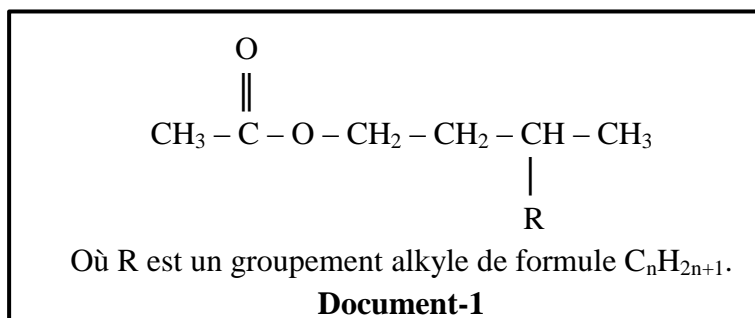


Le but de cet exercice est d'identifier cet ester et de réaliser ensuite sa synthèse.

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

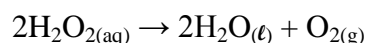
Données : - Masse volumique de l'acide éthanóique : $\rho_{(\text{acide éthanóique})} = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$.
 - Masse molaire de l'acide éthanóique : $M_{(\text{acide éthanóique})} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.

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 $0,52 \text{ mol}$.
- 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 :

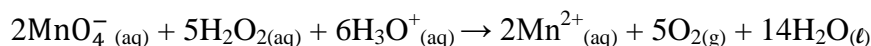


Le but de cet exercice est de déterminer la concentration d'une solution (S) en H_2O_2 et d'étudier la cinétique de sa réaction de décomposition.

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

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 : $[H_2O_2]_0 = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Etude cinétique de la réaction de décomposition de H_2O_2

La décomposition de H_2O_2 peut être accélérée en utilisant des ions Fe^{3+} présents dans une solution de chlorure de fer(III) ($Fe^{3+} + 3Cl^-$).

On introduit dans un bécher de 250 mL : 100,0 mL de la solution d'eau oxygénée (S). A l'instant $t = 0$, on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer(III) concentrée sans variation notable de volume. À des différents instants t , on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher contenant de l'eau glacée. On dose le peroxyde d'hydrogène par une solution de permanganate de potassium. Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-2**:

t(min)	0	5	10	20	30	40
$[H_2O_2]$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	7,3	5,4	4,2	2,3	1,2	0,7

Document-2

2.1. Tracer en se référant au **document-2**, la courbe représentant la variation de la concentration de H_2O_2 en fonction de temps ; $[H_2O_2] = f(t)$ dans l'intervalle de temps [0-40min]. Prendre les échelles suivantes : Abscisses 1 cm pour 5 min

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

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. Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

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 du temps par une méthode appropriée.

2.5.1. Montrer qu'à tout instant t , la concentration de peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2]_t$ exprimée en mol.L^{-1} et le volume de dioxygène $V_{(O_2)t}$ en mL dégagé, sont reliés par la relation suivante :

$$[H_2O_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{(O_2)t}}{1200}$$

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.

Exercise 1 : (6 points)

The caustic Soda « NaOH »

Part	Answer	Note
1.1	Precision balance and 1 L volumetric flask.	0.5
2.1	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	0.5
2.2	At equivalence : $n(HO^-)$ present in the beaker = $n(H_3O^+)$ present in V_{aE} added $C_b \times V_b = C_a \times V_{aE}$; So $C_b = 0.028 \text{ mol.L}^{-1}$.	1
2.3	$m_{(NaOH)} = n_{(NaOH)} \times M_{(NaOH)} = C_b \times V \times M_{(NaOH)} = 0.028 \times 1 \times 40 = 1.12 \text{ g}$ % by mass of NaOH = $\frac{1.12}{1.2} \times 100 = 93.33\%$	0.75
2.4.1	The addition of distilled water in the beaker before titration does not affect the V_{aE} because the number of moles of HO^- present in the beaker does not change so the $n(H_3O^+)$ added is not affected since C_a is constant.	0.5
2.4.2	For a strong acid – strong base titration: $pH_E = 7$ which is included in the pH range of the color change of the indicator bromothymol blue (yellow 6 – 7.6 Blue).	0.5
3.1	$C_6H_5COOH + HO^- \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_2O$	0.5
3.2	$K_R = 10^{\Delta pK_a} = 10^{(14-4.2)} = 10^{9.8} = 6.3 \times 10^9$ $K_R > 10^4$ So the reaction is complete .	0.5
3.3	$n_{(C_6H_5COOH)} = C_2 \times V_2 = 12 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{(HO^-)} = C_b \times V_1 = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $R_{(C_6H_5COOH)} = \frac{n_{(C_6H_5COOH)}}{1} > R_{(HO^-)} = \frac{n_{(HO^-)}}{1}$ So HO^- is the limiting reactant	0.5
3.4	$C_6H_5COOH + HO^- \rightarrow C_6H_5COO^- + H_2O$ A t=0 $12 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 0 solvent A t _f $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 0 $4.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$ solvent $pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = pK_a + \log \frac{\frac{n_{C_6H_5COO^-}}{V}}{\frac{n_{C_6H_5COOH}}{V}} = 4.2 + \log \frac{4.8 \times 10^{-3}}{7.2 \times 10^{-3}} = 4.02$	0.75

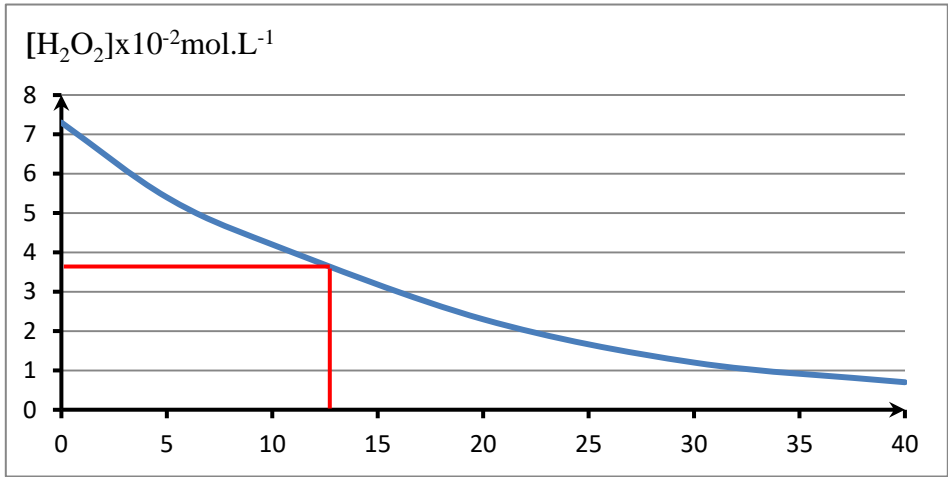
Exercise 2: (7 points)

Isoamyl Acetate

Part	Answer	Note
1.1	$\frac{16 \times 2}{\% O} = \frac{M}{100}$; $\frac{32}{24.61} = \frac{M}{100}$; $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$	0.5
1.2	$M = (6 \times 12) + (11 \times 1) + (2 \times 16) + 12n + 2n + 1 = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $14n = 130 - 116$; $14n = 14$; $n = 1$ So the formula of the alkyl group R : CH_3	0.5
1.3	3-methylbutyl ethanoate	0.5
1.4.1	Test 1: a yellow orange precipitate is observed. Test 2: a red brick precipitate is observed.	0.5
1.4.2	Since the compound (C) gives a positive test with 2,4-DNPH and a positive test with Fehling reagent so (C) is an aldehyde.	0.5

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	$n_{(\text{acid})} = \frac{m_{(\text{acid})}}{M_{(\text{acid})}} = \frac{d \times V}{M} = \frac{1.05 \times 30}{60} = 0.52 \text{ mol}$	0.5
2.2	<p>If the reaction is complete :</p> <p>$R_{(\text{acid})} = 0.525 > R_{(\text{alcohol})} = 0.18$ The alcohol is the limiting reactant</p> <p>According to R.S : $\frac{n_{(\text{alcohol})}}{1} = \frac{n_{(\text{ester})\text{the}}}{1} = 0.18 \text{ mol}$</p> <p>$R = \frac{n_{(\text{ester})\text{exp}}}{n_{(\text{ester})\text{the}}} \times 100 = \frac{0.14}{0.18} \times 100 = 77.77\%$</p>	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>Ethanoic Anhydride</p>	0.75
2.3.2	$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \text{COOH}$	0.75
2.3.3	By replacing the acid (C) by its derivative (D) la reaction will be fast, complete (exothermic).	0.5

Exercise 3: (7 points) Kinetic Study of The Decomposition of Hydrogen Peroxide

Part	Answer	Note
1.1	b. 10 mL volumetric pipet	0.25
1.2	25 mL graduated buret , magnetic stirrer and its bar beaker : 100 mL.	0.75
1.3	The equivalence point is recognized by the persistence of the violet color with one drop in excess of MnO_4^-	0.5
1.4	At equivalence: $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{present})}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-(\text{added})}}{2}; \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times V_0}{5} = \frac{C_1 \times V_E}{2}; [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{5 \times 2.10^{-2} \times 14.6 \times 10^{-3}}{2 \times 10 \times 10^{-3}} = 0.073 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.1		1
2.2	a-ii b-i	0.5
2.3	The concentration of the reactant H_2O_2 is the kinetic factor responsible for the evolution of the rate	0.5
2.4	$t_{1/2}$ is the time needed for the disappearance of half of the initial quantity of the limiting reactant .	

	$\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} = \frac{7.3 \cdot 10^{-2}}{2} = 3.65 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ graphically $t_{1/2} = 12 \text{ min.}$	1
2.5.1	<p>At an instant t ; $n_{(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ remained}} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_0} - n_{(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ reacted}}$</p> <p>According to the S.T :</p> $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{éagi})}}{2} = \frac{n_{\text{O}_2(\text{formé})}}{1} ; n_{\text{H}_2\text{O}_2(0)} - n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{remained})} = 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{V_m} ;$ <p>divide by the volume of the solution V_s in L</p> $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(0)}}{V_s} - 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{V_m \times V_s}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7.3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{24 \times 0.1} ; [\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7.3 \times 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{1200} .$	1
2.5.2	<p>For a volume $V = 87.6 \text{ mL}$ of oxygen gas O_2 liberated, the concentration de H_2O_2 remained is :</p> $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7.3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{87.6 \times 10^{-3}}{24 \times 0.1} = 0 ;$ <p>So the instant of time t represents the end of reaction.</p>	0.5