

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة 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)

Décomposition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$), utilisée comme désinfectant et comme agent de blanchissement. La décomposition des ions hypochlorite a lieu selon une réaction lente et totale dont l'équation est:



Cette réaction peut être catalysée par les ions cobalt (Co^{2+}).

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction en présence d'ions cobalt.

Données : - Le dioxygène gazeux est pratiquement insoluble dans l'eau.

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience: $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Etude Préliminaire

On dispose d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium (S_0) de concentration $C_0 = 1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.1. Choisir, en justifiant, de la liste du **document-1**, la verrerie la plus convenable pour préparer un volume $V_S = 100,0 \text{ mL}$ d'une solution (S) diluée 5 fois.

Béchers: 100, 250 et 500 mL	Eprouvettes graduées: 5, 10 et 20 mL
Pipettes jaugées: 5, 10 et 20 mL	Fioles jaugées: 50, 100 et 250 mL
Erlenmeyers: 100 et 250 mL	Burettes: 25 et 50 mL

Document-1

1.2. Montrer que la concentration des ions hypochlorite dans la solution (S) est $[\text{ClO}^-] = 26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2. Décomposition catalytique des ions hypochlorite

On dispose de trois béchers numérotés de 1 à 3, contenant chacun le même volume de la solution (S).

- On ajoute un volume V' d'une solution rose de chlorure de cobalt II ($\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) de concentration C dans le bécher 2.
- On ajoute un volume $V'' = 2 V'$ de la même solution rose de chlorure de cobalt II ($\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$) de concentration C dans le bécher 3.
- On laisse le bécher 1 comme témoin.

Les observations sont consignées dans le tableau du **document-2**

Numéro du bécher	Observations	
	Dégagement gazeux à un instant t	Coloration du milieu à la fin de la réaction
1	Aucun dégagement gazeux	
2	Dégagement gazeux	Couleur rose
3	Dégagement gazeux plus abondant que dans le bécher 2	Couleur rose

Document-2

2.1. En se référant au **document-2** :

2.1.1. Vérifier, à partir des observations des deux béchers 1 et 2, que l'ion cobalt (Co^{2+}) est un catalyseur de la réaction de décomposition des ions hypochlorite.

2.1.2. Dédurre l'effet de la quantité utilisée du catalyseur sur la vitesse de décomposition des ions hypochlorite.

3. Etude cinétique

A l'instant $t = 0$, le catalyseur (Co^{2+}) est introduit dans un volume $V_1 = 100,0$ mL de la solution (S) sans variation notable du volume. L'étude cinétique est réalisée en mesurant le volume du gaz dioxygène dégagé à des différents instants. Les résultats obtenus permettent de dresser le tableau du **document-3**.

Temps (s)	0	30	60	90	120	150	180	210	240
$[\text{ClO}^-]$ (10^{-2} mol.L $^{-1}$)	26	22	19	16	13,6	11	9,0	7,0	5,6

Document-3

3.1. Montrer qu'à chaque instant t , la concentration des ions hypochlorite $[\text{ClO}^-]_t$ en mol.L $^{-1}$ et le volume de dioxygène formé V_{O_2} en mL sont liés par la relation: $[\text{ClO}^-]_t = 26 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{1120}$.

3.2. En déduire le volume de dioxygène V_{O_2} dégagé à la fin de la réaction.

3.3. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration d'ions ClO^- en fonction du temps $[\text{ClO}^-] = f(t)$ dans l'intervalle du temps $[0 - 240$ s]. Prendre les échelles suivantes :
Abscisses : 1cm \rightarrow 30 s Ordonnées : 1 cm \rightarrow $2 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.

3.4. La vitesse de décomposition des ions ClO^- diminue avec le temps. Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.

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

Exercice 2 (7 points)

Acides faibles

On dispose de deux flacons contenant deux solutions de deux acides faibles notés solution (1) et solution (2). Les étiquettes sur ces deux flacons montrent les indications données dans le **document-1**.

Solution (1)	Solution (2)
Acide éthanoïque CH_3COOH pKa ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$) $C_1 = 9,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$ pH $_1 = 2,9$	Monoacide HA pKa (HA / A^-) C_2 pH $_2 = 2,9$

Document-1

Le but de cet exercice est de savoir lequel des deux acides faibles CH_3COOH et HA est le plus fort.

1. Détermination de pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

1.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

1.2. Montrer que $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

2. Dosage de la solution (2)

On dose, à 25°C, un volume $V_2 = 10,0$ mL de la solution (2) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{bE}} = 20,0$ mL.

2.1. Nommer la verrerie utilisée pour:

2.1.1. Prélever le volume V_2 .

2.1.2. Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium.

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

2.3. Choisir, de la liste du **document-2**, l'indicateur coloré convenable pour ce dosage. Justifier.

Indicateur coloré	Hélianthine	Rouge de crésol	Vert de bromocrésol
Zone de virage	3,2 — 4,4	7,2 — 8,2	3,8 — 5,4

Document-2

2.4. Déterminer la concentration C_2 de la solution (2).

2.5. En se référant aux C_1 , pH_1 , C_2 et pH_2 , préciser lequel des deux acides HA et CH_3COOH est le plus fort.

3. Etude du couple HA / A^-

Un volume $V_b = 10,0$ mL de la solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_b = 5.10^{-3}$ mol.L⁻¹ est ajouté à un volume $V_2 = 10,0$ mL de la solution (2) pour atteindre la demi-équivalence. La mesure du pH de la solution obtenue donne une valeur pH_3 .

3.1. Choisir la bonne réponse. Justifier.

3.1.1. Le rapport $\frac{[A^-]}{[HA]}$ dans la solution obtenue est:

- a. $\frac{[A^-]}{[HA]} < 1$ b. $\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$ c. $\frac{[A^-]}{[HA]} > 1$

3.1.2. La valeur du pH_3 est :

- a. $pH_3 = 4,75$ b. $pH_3 = 3,75$ c. $pH_3 = 5,75$

Exercice 3 (6 points)

Odeur de poire

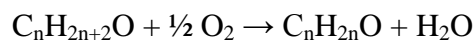
L'éthanoate d'amyle ou parfum de poire peut être obtenu par réaction de l'acide éthanoïque avec l'alcool amylique, alcool extrait de la pomme de terre. La formule générale de cet ester est donnée par :



Donnée : Masses molaires en g.mol⁻¹ : $M_C = 12$; $M_H = 1$; $M_O = 16$

1. Identification de l'ester

L'alcool amylique est un monoalcool saturé et non cyclique. L'oxydation ménagée contrôlée de l'alcool amylique conduit à un composé organique de formule $C_nH_{2n}O$ noté (A) selon l'équation :



L'oxydation d'une masse $m = 8,8$ g de cet alcool conduit à une quantité $n = 0,1$ mol du composé (A).

1.1. Déterminer la masse molaire de l'alcool amylique.

1.2. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool est $C_5H_{12}O$.

1.3. Des études expérimentales effectuées sur le composé (A) donnent les résultats du **document-1** :

Composé (A)	Analyse structurale	Test au 2,4-DNPH	Test avec le réactif de Schiff
Résultat	Chaîne non-ramifiée	Précipité jaune-orangé	Couleur rose

Document-1

En se référant au **document-1** :

1.3.1. Déduire la fonction chimique du composé organique (A).

1.3.2. Identifier le composé (A).

1.3.3. Donner le nom systématique de l'alcool amylique.

1.4. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, la réaction de synthèse de l'éthanoate d'amylic.

2. Etude de la synthèse

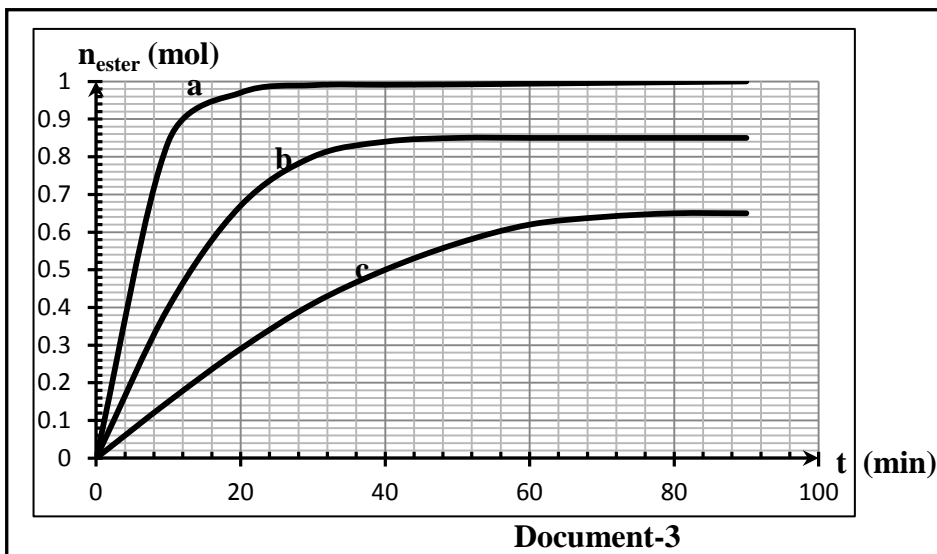
Dans le but de synthétiser l'éthanoate d'amylic, on réalise les trois expériences données dans le **document-2**. Le mélange réactionnel dans les expériences 1 et 2 est chauffé à reflux jusqu'à ce que l'évolution du système réactionnel s'arrête.

	Acide éthanoïque	Alcool amylique	Température	Acide sulfurique
Expérience-1	1 mol	1 mol	T	Quelques gouttes
Expérience-2	1 mol	3 mol	T	Quelques gouttes

	Chlorure d'éthanoyle	Alcool amylique
Expérience-3	1 mol	1 mol

Document-2

Les trois courbes représentant la variation du nombre de moles de l'ester formé au cours du temps dans les trois expériences, sont tracées sur le graphique du **document-3**.



2.1. Sachant que le rendement d'une réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est 66 %, attribuer en justifiant chaque expérience du **document-2** à sa courbe correspondante du **document-3**.

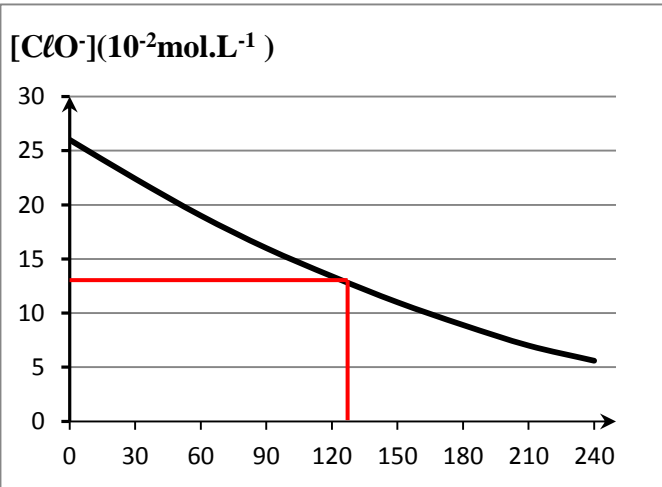
2.2. Indiquer le rôle de l'acide sulfurique dans les deux expériences 1 et 2.

2.3. Ecrire la formule semi-développée du chlorure d'éthanoyle.

2.4. On répète l'expérience 1 à une température $T' > T$. Préciser si l'affirmation suivante est correcte :
Le nombre de moles de l'ester obtenu à la fin de l'évolution du système réactionnel augmente.

Exercice 1 (7 points)

Décomposition de l'eau de Javel

Q.	Corrigé	note
1.1	Lors d'une dilution, le nombre de moles du soluté est conservé : $C_o \times V_o = C_s \times V_s$. Le facteur de dilution $F = \frac{C_o}{C_s} = \frac{V_s}{V_o} = 5$, alors $V_o = 20$ mL. La verrerie: fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 20 mL et un bécher de 100 mL.	1
1.2	$[ClO^-] = C_o / F = 1,3 / 5 = 26.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5
2.1.1	Co^{2+} est un catalyseur car il a accéléré la réaction (un dégagement gazeux est observé seulement dans le bécher 2) et il reste intact à la fin de la réaction (A la fin du dégagement gazeux, le mélange reste rose).	0,75
2.1.2	A C = constante ; la quantité du catalyseur initiale dans le bécher 3 est plus grande que celle du bécher 2 ($n = C \times V$). Le dégagement gazeux dans le bécher 3 est plus important que celui du bécher 2. Par suite la vitesse de décomposition des ions hypochlorite dans le bécher 3 est plus grande que celle dans le bécher 2. Conclusion : Plus la quantité du catalyseur est grande plus la vitesse est grande.	0,75
3.1	$n(ClO^-)_t = n(ClO^-)_o - n(ClO^-)_{disp}$; Puisque par stœchiométrie : $n(ClO^-)_{disp} = 2 \times n(O_2)_t$ $n(ClO^-)_t = n(ClO^-)_o - 2 \times n(O_2)_t$; $n(ClO^-)_t = n(ClO^-)_o - 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_m \times 10^3}$; En divisant par V_s en L $[ClO^-]_t = [ClO^-]_o - 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_m \times 10^3 \times V_s}$; $[ClO^-]_t = 26 \times 10^{-2} - \frac{2V_{O_2}}{22,4 \times 10^3 \times 0,1}$; $[ClO^-]_t = 26 \times 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{1120}$	1
3.2	A la fin de la réaction $[ClO^-]_{\infty} = 0 \text{ mol.L}^{-1}$; Alors $0 = 26 \times 10^{-2} - \frac{V_{O_2 \infty}}{1120}$; $V_{O_2 \infty} = 291,2 \text{ mL}$	0,5
3.3		1
3.4	Le facteur cinétique responsable de cette variation est la concentration des ions hypochlorite.	0,5
3.5	Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la quantité initiale du réactif ClO^- se réduit à sa moitié. $[ClO^-]_{1/2} = \frac{26 \times 10^{-2}}{2} = 13 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Graphiquement $t_{1/2} = 130 \text{ s}$	1

Exercice 2 (7 points)

Acides faibles

Q.	Corrigé	note
1.1	L'équation de la réaction : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.2	$\begin{array}{cccc} \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_3\text{O}^+ \\ C_1 & & \text{slv} & & 0 & & 0 \\ C_1 - x & & \text{slv} & & x & & x \end{array}$ $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_1 - x}$ <p>Avec $x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.9}$ $K_a = 1,78 \times 10^{-5}$ $\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = -\log K_a = 4,75$</p>	1
2.1.1	la verrerie utilisée pour prélever le volume V_2 : pipette de 10 mL.	0,25
2.1.2	la verrerie utilisée pour ajouter la solution d'hydroxyde de sodium : burette graduée.	0,25
2.2	L'équation de la réaction de dosage: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.3	Le pH à l'équivalence est basique car c'est un dosage d'un acide faible par une base forte; donc le rouge de crésol est le plus convenable, car pH_E est inclus dans sa zone de virage basique.	0,75
2.4	Au point d'équivalence: $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ introduit dans le bécher = $n(\text{HO}^-)$ versé à l'équivalence $C_2 \times V_2 = C_b \times V_{bE}$; $C_2 = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_2} = \frac{5.10^{-3} \times 20}{10} = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	1
2.5	$C_1 > C_2$ et $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans les deux solutions est la même malgré que $C_1 > C_2$ ceci peut être expliqué seulement par le fait que la réaction de l'acide faible HA avec l'eau est plus avancée que celle de l'acide éthanoïque avec l'eau. Donc HA est un acide plus fort que l'acide éthanoïque.	0,75
3.1.1	<p>b. A la demi-équivalence : $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1$</p> $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{HO}^- & \rightarrow & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{A } t=0 & C_2 \times V_2 = 1.10^{-4} \text{ mol} & & C_b \times V_b = 0,5.10^{-4} \text{ mol} & & 0 & & \text{slv} \\ \text{A } t_f & 0,5.10^{-4} \text{ mol} & & 0 & & 0,5.10^{-4} \text{ mol} & & \text{slv} \end{array}$ <p>Ayant même volume final de solution on aura $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ et $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1$.</p> <p>N.B : N'importe quel autre raisonnement correct est acceptable.</p>	1
3.1.2	<p>b. $\text{pH}_3 = 3,75$</p> <p>Comme HA est un acide plus fort que l'acide éthanoïque donc pKa du couple HA/A⁻ est inférieur au pKa du couple (CH₃COOH /CH₃COO⁻) qui est égale à 4,75 donc $\text{pH}_3 = 3,75$.</p>	1

Exercice 3 (6 points)
Parfum de poire

Q.	Corrigé	Note
1.1	D'après le R.S: $\frac{n_{alcool}}{1} = \frac{n_{C_nH_{2n}O}}{1} = 0,1mol; n_{alcool} = \frac{m}{M}; M = \frac{m}{n} = \frac{8,8}{0,1} = 88 g.mol^{-1}$	0,5
1.2	L'alcool amylique est un monoalcool saturé et non cyclique, sa formule générale est donnée par $C_nH_{2n+2}O$. $M = 12n + 2n + 2 + 16 = 88 ; 14n = 70 ; n = 5$. D'où la formule moléculaire de l'alcool est : $C_5H_{12}O$	0,75
1.3.1	Puisque le composé carbonylé donne un test positif avec 2,4-DNPH et un test positif avec le réactif de Schiff. Alors c'est un aldéhyde.	0,5
1.3.2	Le composé (A) est un aldéhyde à chaîne linéaire c'est le pentanal $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO$	0,75
1.3.3	L'alcool est le pentan-1-ol	0,25
1.4	$CH_3 - COOH + HO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2O$	0,75
2.1	- Puisque dans le cas d'un mélange équimolaire le rendement d'une estérification est de 66% si l'alcool est primaire, donc l'expérience-1 représente un mélange équimolaire et l'alcool est primaire donc le rendement à l'équilibre est de 66% alors $n_{ester\ equilibrium} = 0,66\ mol$. L'expérience-1 correspond à la courbe c. - Dans l'expérience-2 le mélange des réactifs n'est pas équimolaire (écart augmente), donc le rendement dépasse 66% mais reste inférieure à 100% puisque la réaction est toujours limitée. L'expérience-2 correspond à la courbe b. - Dans l'expérience-3 on utilise un dérivé d'acide qui est le chlorure d'éthanoyle à la place de l'acide éthanoïque, la réaction devient totale avec un rendement de 100% alors $n_{ester\ maximal} = 1\ mol$. L'expérience-3 correspond à la courbe a.	0,5 0,5 0,5
2.2	L'acide sulfurique est un catalyseur.	0,25
2.3	$CH_3 - COCl$	0,25
2.4	Faux. Etant une réaction athermique, lorsque la température augmente le nombre de moles de l'ester obtenu à la fin de l'évolution du système réactionnel reste le même (ou rendement reste constant).	0,5