

Cette épreuve, constituée de trois exercices, comporte douze pages numérotées de 1 à 12.
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

(باللغة الفرنسية)

الاسم:

الرقم:

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. 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:

$$V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}.$$

1. Etude Préliminaire

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

On prépare à partir de la solution (S_0), une solution (S) 5 fois plus diluée et de volume $V_S = 100,0 \text{ mL}$.

1.1. Calculer le volume V_0 qu'il faut prélever de la solution (S_0) pour préparer la solution (S).

Choisir, de la liste du **document-1**, la verrerie la plus convenable pour préparer la solution (S).

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

Document-1

1.2. Montrer que la concentration des ions hypochlorite dans la solution (S) est $[\text{ClO}^-] = 26.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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**

	Observations	
Numéro du bécher	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. Donner la définition du catalyseur.

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. Déduire 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 $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ 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
$[\text{ClO}^-]$ ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)	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. Indiquer la concentration des ions ClO^- restant à la fin de la réaction.

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

3.3. Tracer la courbe $[\text{ClO}^-] = f(t)$ dans l'intervalle du temps $[0 - 240 \text{ s}]$.
(Cette courbe représente la variation de la concentration d'ions ClO^- en fonction du temps).

Prendre les échelles suivantes :

Abscisses : $1 \text{ cm} \rightarrow 30 \text{ s}$ Ordonnées : $1 \text{ cm} \rightarrow 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

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

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

Déterminer graphiquement la valeur de $t_{1/2}$.

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

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 pK_a 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. Calculer la concentration des ions H_3O^+ dans la solution (S).

Donner la relation entre $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$.

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

2. Dosage de la solution (2)

On dose un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (2) par une solution d'hydroxyde de sodium

($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable.

Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{bE} = 20,0 \text{ mL}$.

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 ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ 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 $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ dans la solution obtenue est:

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

3.1.2. La valeur du pH_3 est :

- a. $\text{pH}_3 = 4,75$ b. $\text{pH}_3 = 3,75$ c. $\text{pH}_3 = 5,75$

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.

La formule générale de cet ester est donnée par :



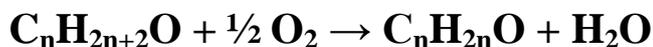
Donnée : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{O}} = 16$

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 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ noté (A).

L'équation de cette oxydation est :



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

1.1. Montrer que la masse molaire de l'alcool amylique est $88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.2. Montrer que la formule moléculaire de l'alcool est $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$.

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, (d'après le test au 2,4-DNPH et le test avec le réactif de Schiff) 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'amyle.

2. Etude de la synthèse

Dans le but de synthétiser l'éthanoate d'amylo, on réalise les trois expériences données dans le **document-2**.

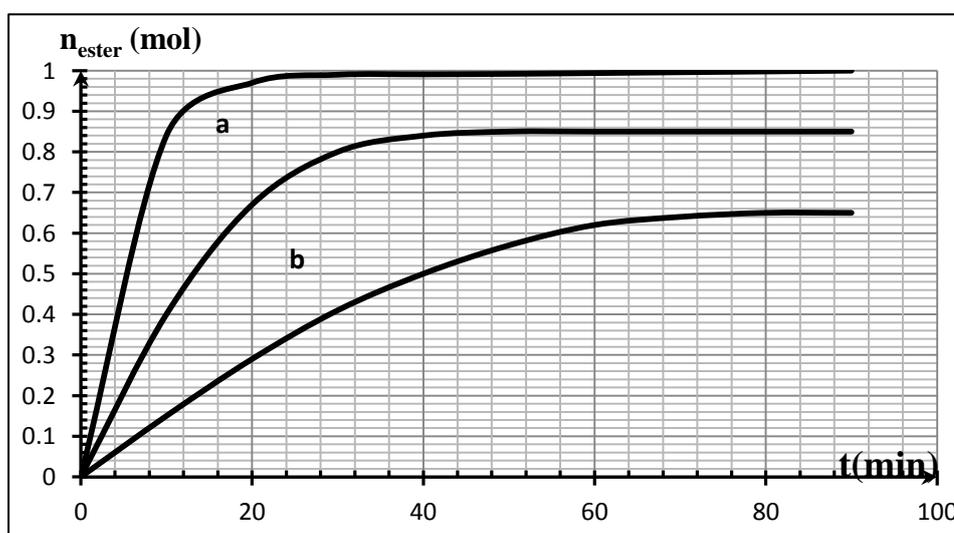
Le mélange réactionnel dans les expériences 1 et 2 est chauffé à reflux **jusqu'à ce que l'évolution du système réactionnel s'arrête**.

	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**.



Document-3

2.1. Le rendement d'une réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est 66 %.

Attribuer chaque expérience du **document-2** à sa courbe correspondante du **document-3**.

Justifier la réponse.

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.