

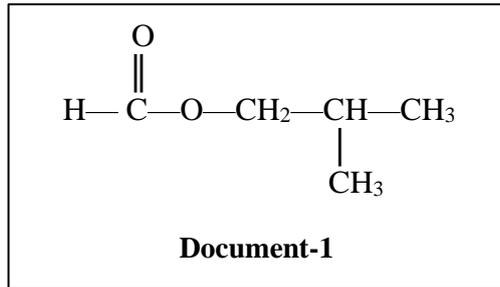
الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: المدة: ساعتان

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 (7 points) Synthèse d'un composé organique

Le composé organique (E) à goût et à odeur de framboise est utilisé dans l'industrie alimentaire. La formule semi-développée de ce composé est représentée par le **document-1**.



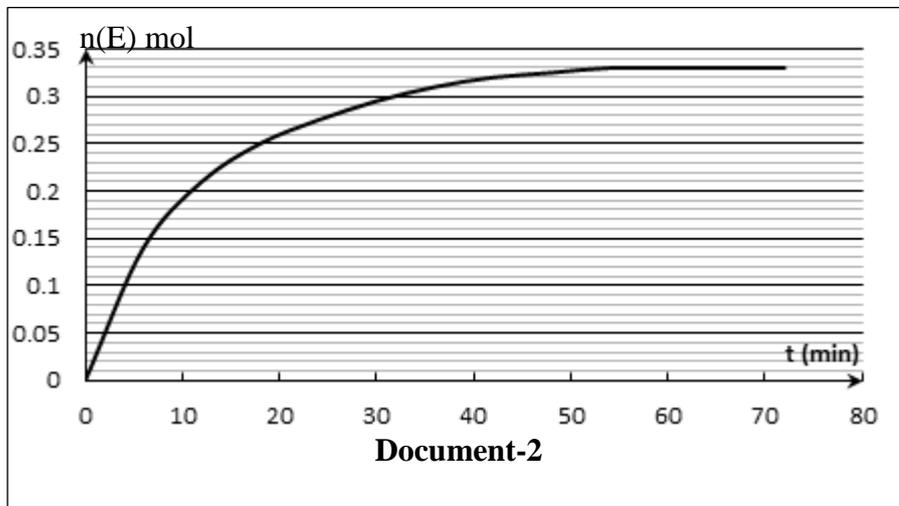
1. Etude de la structure du composé (E)

- 1.1. Nommer le groupe fonctionnel de ce composé.
- 1.2. Donner le nom systématique de (E).

2. Préparation du composé (E)

Le composé (E) peut être obtenu par la réaction entre un acide carboxylique (A) et un alcool (B).

- 2.1. Identifier l'acide carboxylique (A) et l'alcool (B).
- 2.2. Indiquer la classe de l'alcool (B).
- 2.3. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation du composé (E) à partir des composés (A) et (B).
- 2.4. A l'instant $t = 0$, on mélange 0,5 mol de (A) avec 0,5 mol de (B). On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée et on chauffe à reflux à une température constante T . Le graphe du **document-2** représente l'évolution du nombre de moles de (E) formé en fonction du temps.



- 2.4.1. Déterminer le nombre de moles théorique du composé (E) formé.
- 2.4.2. En se référant au **document-2**, justifier chacune des propositions suivantes :
Proposition 1 : La réaction de préparation de (E) est lente.
Proposition 2 : La réaction de préparation de (E) est limitée.
- 2.4.3. Calculer le rendement de cette réaction à l'équilibre.

2.5. Dans le but d'améliorer le rendement de cette réaction, on propose les deux expériences du **document-3**

	Acide carboxylique (A)	Alcool (B)	Acide sulfurique	Température
Expérience 1	0,5 mol	0,5 mol	Quelques gouttes	$T_1 > T$
Expérience 2	0,5 mol	2,5 mol	Quelques gouttes	T

Document-3

Pour chaque expérience du **document-3**, Préciser si le rendement est amélioré.

- 2.6. Le rendement de cette réaction peut être amélioré en remplaçant l'acide (A) par son dérivé chloré (D).
- 2.6.1. Nommer le composé (D).
- 2.6.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de (D) à partir de l'acide carboxylique (A).

Exercice 2 (7 points)

Dosage d'un vinaigre

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanoïque. Le but de cet exercice est de déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre blanc du commerce.

- Le degré d'acidité d'un vinaigre est la masse (en g) d'acide éthanoïque dans 100 g de vinaigre.
- La formule semi-développée de l'acide éthanoïque est CH_3COOH

Document-1

Données :

- Masse volumique du vinaigre : $\mu = 1,020 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Masse molaire de l'acide éthanoïque : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Cette étude est réalisée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. Préparation d'une solution diluée (S) de vinaigre

On dilue 100 fois une solution (S_0) de vinaigre blanc du commerce. On obtient une solution (S). Choisir du **document-2**, le lot le plus convenable pour préparer la solution (S). Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
FiOLE jaugée de 250 mL Pipette jaugée de 5 mL Bécher de 50 mL	FiOLE jaugée de 250 mL Pipette graduée de 5 mL Bécher de 50 mL	FiOLE jaugée de 250 mL Eprouvette graduée de 5 mL Bécher de 50 mL

Document-2

2. Dosage pH-métrique de la solution (S)

On prélève un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S) que l'on verse dans un bécher et on y ajoute de l'eau distillée pour assurer l'immersion de l'électrode du pH-mètre. On réalise un dosage pH-métrique en versant progressivement dans le bécher une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-3**.

V _b (mL)	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14
pH	3,5	4,3	4,7	5,0	5,5	5,8	8,2	10,8	11,0	11,2

Document-3

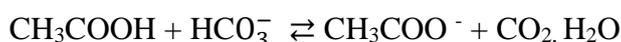
- 2.1. Tracer la courbe représentant la variation de pH de la solution en fonction du volume de la base versé $\text{pH} = f(V_b)$. Prendre les échelles suivantes :
En abscisses : 1 cm \rightarrow 1 mL ; En ordonnées : 1 cm \rightarrow 1 unité pH.
- 2.2. En se référant à la courbe $\text{pH} = f(V_b)$:
 - 2.2.1. Déterminer les coordonnées du point équivalent.
 - 2.2.2. Donner deux raisons qui vérifient que l'acide éthanóique est un acide faible.
- 2.3. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.4. Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en acide éthanóique.
- 2.5. Déduire le degré d'acidité de la solution commerciale du vinaigre blanc.
- 2.6. L'hélianthine est un indicateur coloré acido-basique dont la zone de virage est :
rouge 3,1 – 4,4 jaune.
Justifier que l'hélianthine n'est pas convenable pour ce dosage.

3. Réaction du vinaigre sur l'hydrogénocarbonate de sodium

Données :

- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.
- CO_2 est un gaz très peu soluble dans l'eau.

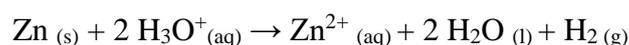
On introduit un volume de vinaigre blanc dans un flacon contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3). Il se produit une réaction d'équation :



- 3.1. Vérifier que cette réaction est limitée.
- 3.2. Préciser l'effet du dégagement de CO_2 sur le déplacement de l'équilibre.

Exercice 3 (6 points) Etude cinétique d'une réaction lente

Le zinc réagit avec une solution d'acide chlorhydrique selon une réaction lente et totale dont l'équation est :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

Données:

- L'étude est réalisée à 25 °C.
- Les ions Zn^{2+} et Cl^- sont indifférents de point de vue acido-basique.
- Le dihydrogène (H_2) est un gaz pratiquement insoluble dans l'eau.

Une masse m de poudre de zinc est introduite dans un flacon contenant un volume $V_0 = 100$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration molaire C_0 et de pH initial pH_0 . **Le mélange réactionnel est stœchiométrique.**

1. Etude préliminaire

1.1. Choisir, en justifiant la réponse, la relation qui relie C_0 à pH_0 :

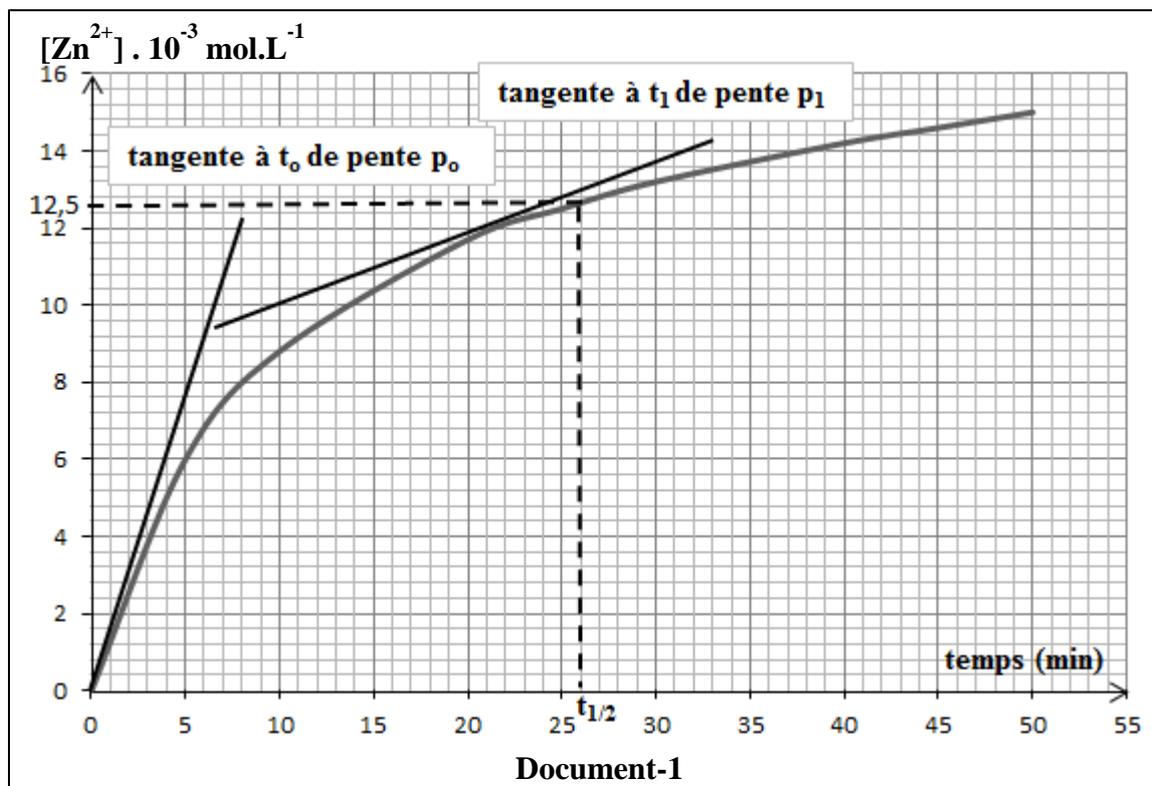
a. $C_0 = \frac{1}{\text{pH}_0}$ b. $C_0 = \frac{1}{10^{\text{pH}_0}}$ c. $C_0 = \frac{1}{10^{-\text{pH}_0}}$

1.2. Indiquer comment varie le pH au cours de l'évolution de la réaction. Justifier.

1.3. Préciser, d'après les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, la valeur du pH à la fin de la réaction.

2. Étude cinétique

Le suivi de l'évolution de la concentration molaire des ions Zn^{2+} en fonction du temps par une méthode appropriée, a permis de tracer la courbe $[Zn^{2+}] = f(t)$ représentée par le **document-1**.



2.1. En se référant au **document-1** :

2.1.1. Déduire la variation de la vitesse de formation des ions Zn^{2+} au cours du temps.

2.1.2. Déterminer la valeur de la concentration des ions Zn^{2+} à la fin de la réaction.

2.1.3. Montrer que la concentration molaire $C_0 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. En se référant au **document-1** et à l'équation de la réaction, choisir la relation qui relie la vitesse initiale de disparition des ions H_3O^+ , $v_0(H_3O^+)$, à la pente p_0 . Justifier.

a. $v_0(H_3O^+) = -p_0$ b. $v_0(H_3O^+) = -2p_0$ c. $v_0(H_3O^+) = p_0$ d. $v_0(H_3O^+) = 2p_0$

2.3. La concentration des ions Zn^{2+} peut être reliée au pH du milieu réactionnel.

2.3.1. Montrer que la concentration molaire des ions Zn^{2+} , notée $[Zn^{2+}]_{(t)}$, formés à chaque instant t de l'évolution du système réactionnel est reliée au pH du milieu par la relation :

$$[Zn^{2+}]_{(t)} = \frac{1}{2}(C_0 - 10^{-pH}).$$

2.3.2. Déduire le pH du milieu à $t = 5$ minutes.

3. Etude de l'effet d'un facteur cinétique

On répète l'expérience précédente mais en apportant une seule modification : on utilise un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 > C_0$.

Pour chacune des propositions suivantes, répondre par vrai ou faux. Justifier votre réponse.

3.1. La concentration molaire des ions Zn^{2+} à $t = 5 \text{ min}$ reste égale à $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3.2. La concentration molaire des ions Zn^{2+} à la fin de réaction est égale à celle trouvée à la question (2.1.2)

Exercice 1 (7 points)		Synthèse d'un composé organique	
Parie de la Q.	Réponse	Note	
1.1	Le nom du groupe fonctionnel est : ester	0,25	
1.2	Le nom systématique du composé (E) : méthanoate de 2-méthylpropyle	0,5	
2.1	L'acide carboxylique (A) est: HCOOH son nom : acide méthanoïque. L'alcool (B) est : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$ son nom: 2-méthylpropan-1-ol	1	
2.2	L'alcool (B) est un alcool primaire.	0,25	
2.3	L'équation de la réaction est: $\text{HCOOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,5	
2.4.1	Supposons que cette réaction est totale: $R(A) = \frac{0,5}{1} = R(B) = \frac{0,5}{1}$ alors le mélange des réactifs est stœchiométrique. $n(\text{ester})_{\text{théorique}} = n_0(A) = 0,5 \text{ mol.}$	0,75	
2.4.2	Proposition 1 : La réaction est lente car l'évolution du système a pris plus que 50 min. Proposition 2 : La réaction est limitée car $n(\text{ester})_{\text{obtenu}} = 0,33 \text{ mol}$ est plus petit que 0,5 mol	1	
2.4.3	$\text{Rendement} = \frac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{0,33}{0,5} \times 100 = 66 \%$	0,5	
2.5	Expérience 1 : en partant d'un mélange équimolaire et puisque la réaction est athermique, l'augmentation de la température n'a aucun effet sur le rendement. Expérience 2 : en partant d'un mélange non équimolaire le nombre de mol de l'acide estérifié augmente alors le rendement augmente.	1	
2.6.1	(D) est chlorure de méthanoyle	0,5	
2.6.2	L'équation de substitution de l'acide méthanoïque : $\text{HCOOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{HCOCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$	0,75	

Exercice 2 (7 points)		Dosage d'un vinaigre	
Partie de la Q.	Réponses	Note	
1	Lors de la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $f = \frac{C_o}{C} = \frac{V}{V_o}$ pour $V_{\text{firole}} = 250 \text{ mL}$; $V_o = \frac{V}{f} = \frac{250}{100} = 2,5 \text{ mL}$ donc on choisit le lot 2 car une pipette graduée de 5 mL peut prélever le volume V_o .	1	
2.1		1	
2.2.1	D'après la méthode des tangentes parallèles : $E(10 ; 8,2)$	0,5	
2.2.2	- la courbe est constituée de 4 parties et possède 2 points d'inflexions. - le $\text{pH}_E = 8,2 > 7$	0,5	
2.3	L'équation de la réaction du dosage est: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,75	
2.4	A l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ introduit dans le bécher = $n(\text{HO}^-)$ versé à l'équivalence $C_a V_a = C_b V_{bE}$ $C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	1	
2.5	$f = \frac{C_o}{C}$ alors $C_o = f \times C = 100 \times 10^{-2} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. $\mu = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$ Volume de 100 g de vinaigre = $\frac{m_{\text{vinaigre}}}{\mu} = \frac{100}{1,020} = 98 \text{ mL}$; $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = n \times M = C_o \times V \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \times 0,098 \times 60 = 5,9 \text{ g}$ Le degré d'acidité du la solution commerciale du vinaigre blanc est 5,9°	1	
2.6	Puisque $\text{pH}_E = 8,2$ n'est pas compris dans la zone de virage de l'hélianthine alors cet indicateur n'est pas convenable pour ce dosage.	0,5	
3.1	$K_R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-6,4}} = 10^{(-4,8 + 6,4)} = 10^{1,6}$ Alors $K_R = 10^{1,6} < 10^4$ alors la réaction est limitée.	0,5	
3.2	Le dégagement du CO_2 gazeux formé, au cours de l'évolution du système réactionnel, fait déplacer l'équilibre dans le sens de formation de ce gaz.	0,25	

Exercice 3 (6 points)		Etude cinétique d'une réaction lente	
Partie de la Q.	Réponses	Note	
1.1	L'acide chlorhydrique est un acide fort ; $C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_0} = \frac{1}{10^{\text{pH}_0}}$	0,5	
1.2	On a $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et comme la concentration molaire des ions H_3O^+ diminue au cours de cette transformation (H_3O^+ réactif de cette transformation) alors pH augmente.	0,5	
1.3	A la fin de la réaction les réactifs sont totalement consommés (mélange stœchiométrique) le milieu contient des ions Zn^{2+} et des ions Cl^- indifférents de points de vue acido-basique et l'eau espèce à caractère neutre donc le $\text{pH} = 7$	0,5	
2.1.1	$v_f(\text{Zn}^{2+})_t =$ pente de la tangente à courbe au point t ; d'après le graphe les pentes des tangentes diminuent au cours du temps alors la vitesse de formation des ions (Zn^{2+}) diminue au cours du temps.	0,5	
2.1.2	Par définition $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié de la concentration maximale de Zn^{2+} est formée. D'où $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{max}} = 2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]_{t_{1/2}} = 2 \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5	
2.1.3	D'après les rapports stœchiométriques : $\frac{n_o(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = \frac{n(\text{Zn}^{2+})_{\text{max}}}{1}$ Dans le même volume : $\frac{C_0}{2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{max}}}{1}$ par suite $C_0 = 2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]_{(\text{max})} = 2 \times 0,025 = 0,050 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5	
2.2	La réponse (d) Par stœchiométrie: $v_o(\text{H}_3\text{O}^+) / 2 = v_o(\text{Zn}^{2+})$ et on sait que $v_o(\text{Zn}^{2+}) = p_0$ Donc $v_o(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot p_0$	0,5	
2.3.1	D'après les rapports stœchiométriques et à tout instant t de la réaction $\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagit}}}{2} = \frac{n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}}}{1}$ $n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}} = \frac{1}{2} (n_o(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagit}})$ divisons par V_{solution} : $[\text{Zn}^{2+}]_t = \frac{1}{2} ([\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_t)$ donc : $[\text{Zn}^{2+}]_t = \frac{1}{2} (C_0 - 10^{-\text{pH}})$	0,75	
2.3.2	A $t = 5 \text{ min}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (d'après la courbe) $6 \times 10^{-3} = \frac{1}{2} (50 \times 10^{-3} - 10^{-\text{pH}})$ $10^{-\text{pH}} = 38 \times 10^{-3}$ $-\log(10^{-\text{pH}}) = -\log(38 \times 10^{-3})$ Alors $\text{pH} = 1,42$	0,25	
3.1	Faux. A température constant la concentration de l'acide chlorhydrique est un facteur cinétique, son augmentation accélère la réaction ainsi à tout instant on aura : $[\text{Zn}^{2+}]_{2\text{ème expérience}} > [\text{Zn}^{2+}]_{1\text{ère expérience}}$ et plus particulièrement à $t = 6 \text{ min}$.	0,75	
3.2	Vrai. Car suite à l'augmentation de la concentration de l'acide chlorhydrique ce dernier devient en excès et comme la masse de Zn (réactif limitant) n'a pas changé alors la concentration molaire des ions Zn^{2+} à la fin de cette réaction reste la même.	0,75	