

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدّة: ساعتان

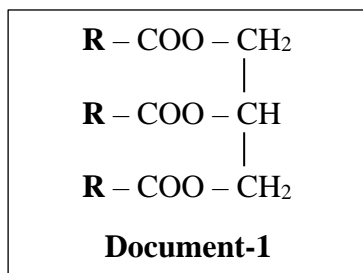
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Exercice 1 (7 points)

Du beurre à un composé parfumé

La butyrine ou tributyrate de glycéryle est un triglycéride présent dans le beurre.
La formule générale d'un triglycéride est donnée dans le **document-1**.



Le but de cet exercice est d'étudier la préparation d'un composé organique utilisé en parfumerie à partir du beurre.

Données : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{O}) = 16$
R est un radical alkyle de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

1. Structure de la butyrine

En se référant au **document-1** :

- 1.1. Montrer que la formule de **R** est C_3H_7 , sachant que la masse molaire de la butyrine est $M = 302 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 1.2. Ecrire la formule semi-développée de la butyrine.

2. Synthèse d'un ester (E)

La butyrine peut être utilisée pour fabriquer un ester (E) utilisé en parfumerie selon les réactions données dans le **document-2**.

Réaction 1 : Butyrine + $3 (\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightarrow 3 (\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COO}^- + \text{Na}^+) + (\text{G})$ (**Réaction de saponification**)

Réaction 2 : $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Réaction 3 : $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COOH} + \text{propan-2-ol} \rightleftharpoons (\text{E}) + \text{H}_2\text{O}$ (**Réaction d'estérification**)

Document-2

- 2.1. En se référant au **document-2**, préciser si chacune des propositions suivantes est vrai ou fausse.
 - 2.1.1. Le nom systématique du composé (G) est le glycérol.
 - 2.1.2. L'ion $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COO}^-$ est amphiphile.
 - 2.1.3. La solution de butanoate de sodium ($\text{C}_3\text{H}_7 - \text{COO}^- + \text{Na}^+$) est neutre.
 - 2.1.4. La **réaction 2** est une réaction acido-basique.
- 2.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la **réaction 3**. Donner le nom systématique de (E).
- 2.3. Préciser si la molécule du composé (E) est chirale.

3. Etude de la réaction 3

Le rendement de la réaction d'estérification (**réaction 3**), à partir d'un mélange équimolaire de $C_3H_7 - COOH$ et de propan-2-ol est de 60 %.

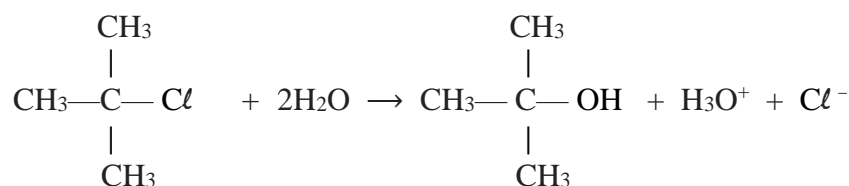
3.1. Proposer un moyen pour augmenter le rendement de cette réaction en conservant les mêmes réactifs.

3.2. Cette réaction est rendue totale en remplaçant l'un des réactifs par son dérivé chloré.

Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction.

Exercice 2 (6 points) Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Le 2-chloro-2-méthylpropane connu sous le nom de chlorure de tertiobutyle, est un composé organique incolore appartenant à la famille des halogénoalcanes. Quand on dissout le chlorure de tertiobutyle dans un mélange eau-acétone, il réagit avec l'eau pour former l'alcool tertiobutylique et l'acide chlorhydrique selon une réaction lente et totale représentée par l'équation suivante:



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

Données: Masse molaire du chlorure de tertiobutyle $M = 92,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique du chlorure de tertiobutyle $\rho = 0,85 \text{ g.mL}^{-1}$.

1. Etude préliminaire

1.1. Donner le nom systématique de l'alcool tertiobutylique.

1.2. Préciser sa classe.

1.3. Qu'observe-t-on quand un excès d'une solution acidifiée de dichromate de potassium de couleur orange est ajouté dans un tube à essai contenant l'alcool tertiobutylique ? Justifier.

2. Etude cinétique

A un instant $t = 0$, on introduit un volume $V = 1,0 \text{ mL}$ de chlorure de tertiobutyle dans un flacon contenant un mélange eau-acétone maintenu à une température constante **T**. On obtient un mélange réactionnel de volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$. (Eau est en large excès).

Par une méthode appropriée, on détermine, à différents instants t , la concentration des ions hydronium et on déduit celle du chlorure de tertiobutyle noté $[\text{RCℓ}]$. Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-1**.

t (min)	0	15	30	45	60	75	90
$[\text{RCℓ}] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	9,2	6,6	5,2	4,1	3,2	2,5	2,1

Document-1

2.1. Vérifier que la concentration initiale du chlorure de tertiobutyle $[\text{RCℓ}]_0 = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Etablir la relation entre la concentration des ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$, formé à l'instant t et la concentration du chlorure de tertiobutyle, $[\text{RCℓ}]_t$ au même instant t .

2.3. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de chlorure de tertiobutyle, $[\text{RCℓ}]_t$ en fonction du temps : $[\text{RCℓ}] = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 90 \text{ min}]$.

Prendre les échelles suivantes:

En abscisses : 1 cm pour 15 min ;

En ordonnées : 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4. Pour chacune des deux propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger celle qui est incorrecte.

2.4.1. Le temps de demi-réaction est $t_{1/2} = 38$ min.

2.4.2. L'augmentation au cours du temps de la concentration de l'alcool tertiobutylique, augmente la vitesse de sa formation.

2.5. On répète la même expérience mais avec une seule modification : on opère à une température $T' > T$. Tracer, sur le graphe de la question 2.3, l'allure de la courbe $[RC\ell] = g(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 90$ min].

Exercice 3 (7 points)

Réactions Acido-basiques

On dispose de 3 flacons portant les indications données dans le **document-1**.

Flacon (1)	Flacon (2)	Flacon (3)
Acide benzoïque solide $M(C_6H_5COOH) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$	Solution aqueuse d'éthylamine Pourcentage en masse : 33% Masse volumique : $\rho = 0,914 \text{ g.mL}^{-1}$ $M(C_2H_5NH_2) = 45 \text{ g.mol}^{-1}$	Solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Document -1

Données : - L'étude est faite à $25^\circ C$

- L'éthylamine est une base faible.

- pKa des couples Acide / Base:

$pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$; $pK_a(C_2H_5NH_3^+/C_2H_5NH_2) = 10,8$; $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$

Le but de cet exercice est de préparer une solution acide et une solution basique de même concentration **C** et d'étudier certaines réactions acido-basiques.

1. Préparation d'une solution (S_1) d'acide benzoïque

On introduit dans une fiole jaugée de 250 mL, une masse **m** d'acide benzoïque solide. On y ajoute quelques mL d'eau distillée pour faire dissoudre le solide, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution (S_1) d'acide benzoïque de concentration

$C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.1. Calculer la masse **m**.

1.2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

2. Préparation d'une solution aqueuse (S_2) d'éthylamine

On prépare, à partir de la solution du flacon (2), 1,0 L d'une solution (S_2) d'éthylamine de concentration $C = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.1. Montrer que le volume à prélever du flacon (2) pour réaliser cette préparation est $V = 3$ mL.

2.2. Choisir, parmi les lots du **document-2**, celui qui est le plus convenable pour réaliser cette préparation.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée de 5 mL	Pipette graduée de 5 mL	Eprouvette graduée de 5 mL
Fiole jaugée de 1000 mL	Fiole jaugée de 1000 mL	Erlenmeyer de 1000 mL
Bécher de 50 mL	Bécher de 50 mL	Bécher de 50 mL

Document-2

2.3. Parmi les propositions suivantes, préciser celle qui correspond au pH de la solution (S_2) :

a. $pH = 12,3$

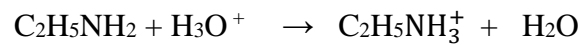
b. $1,7 < pH < 7$

c. $7 < pH < 12,3$

3. Etude pH-métrique

Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ajouté progressivement dans un bécher contenant un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de la solution d'éthylamine (S_2) de concentration C .

L'équation de la réaction totale qui a lieu s'écrit :



3.1. Justifier les affirmations suivantes :

3.1.1. Le volume de la solution d'acide chlorhydrique ajouté à l'équivalence est 8 mL

3.1.2. En se basant sur les espèces chimiques présentes à l'équivalence, le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E < 7$.

3.1.3. Les coordonnées du point de demi-équivalence sont ($V_a = 4 \text{ mL}$; $\text{pH} = 10,8$)

4. Mélange Acido-basique

On mélange un volume $V_1 = 72 \text{ mL}$ de la solution (S_1) d'acide benzoïque avec un volume $V_2 = 28 \text{ mL}$ de la solution (S_2) d'éthylamine.

4.1. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu dans le mélange, sachant qu'elle est totale.

4.2. Déterminer la valeur du quotient $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$ dans la solution obtenue, sachant que l'éthylamine est le réactif limitant.

4.3. On donne les trois valeurs de pH :

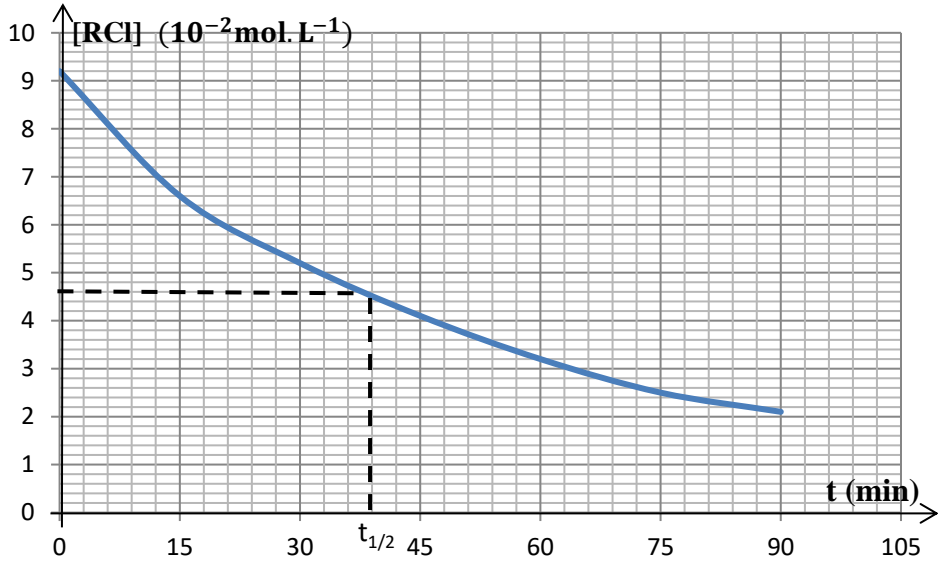
a. $\text{pH} < 3,2$;

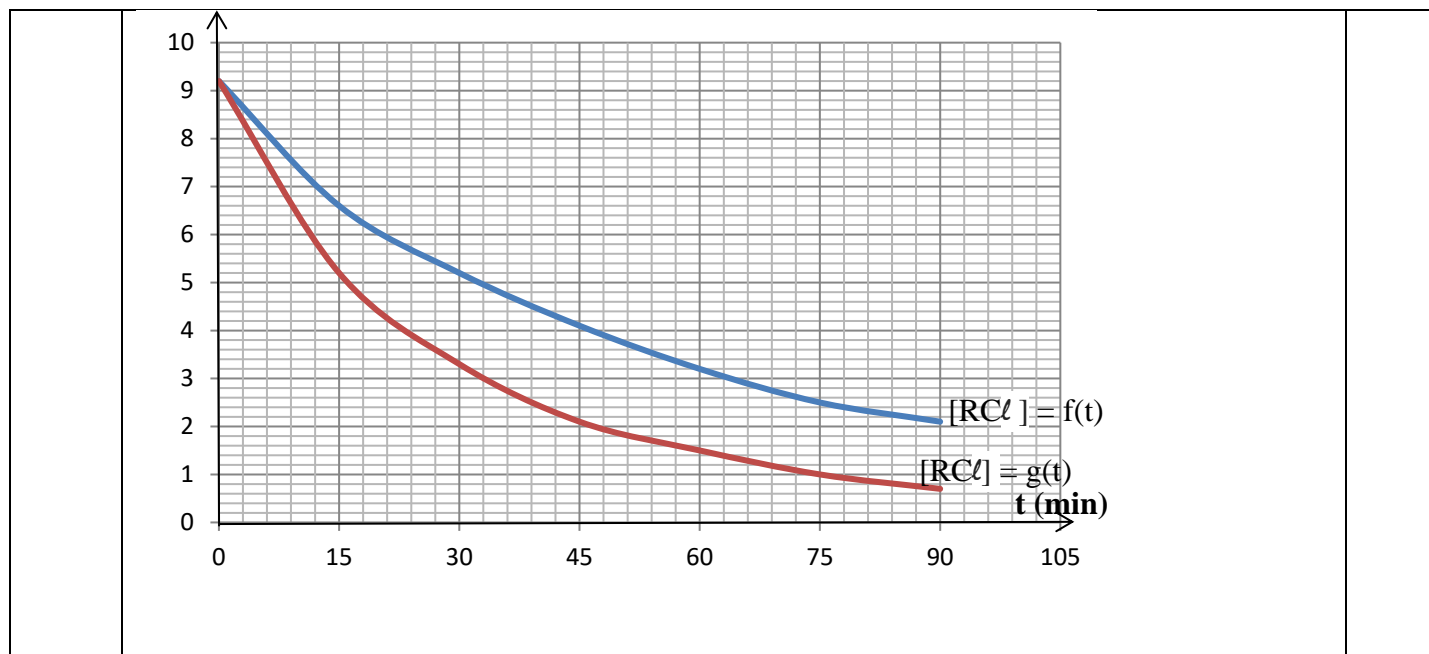
b. $\text{pH} = 4$;

c. $\text{pH} > 5,2$

Choisir celui qui correspond au pH de la solution obtenue. Justifier sans calcul.

Exercice 1 (7 points)		Du beurre à un composé parfumé	
Partie de la Q.	Réponses		Note
1.1	La masse molaire de la butyrine est $M = 3M(R) + 6(12) + 5 + 6(16) = 302 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(R) = (302 - 173) \div 3 = 43 \text{ g.mol}^{-1}$, R est un groupe alkyle de formule C_nH_{2n+1} donc $12n + 2n + 1 = 43$ alors $n = 3$ et par suite la formule de R est C_3H_7		0,75
1.2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \end{array}$		0,5
2.1.1	Faux. Le nom systématique du composé (G) est : propan-1,2,3-triol		0,75
2.1.2	Vrai. L'ion $C_3H_7 - COO^-$ possède 2 parties : ($C_3H_7 -$) est la queue lipophile (hydrophobe) et la partie COO^- est la tête hydrophile (lipophile) alors l'ion $C_3H_7 - COO^-$ est amphiphile.		0,75
2.1.3	Faux. La solution de butanoate de sodium ($C_3H_7 - COO^- + Na^+$) est basique, car l'anion $C_3H_7 - COO^-$ est une espèce basique et Na^+ est un ion indifférent.		0,75
2.1.4	Vrai. La réaction 2 est une réaction acido-basique car il y un transfert d'un proton (H^+) de H_3O^+ à $C_3H_7 - COO^-$.		0,75
2.2	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom systématique de (E) est : butanoate de 1-méthyléthyle.</p>		1
2.3	La molécule de (E) est non chirale car elle ne contient aucun atome de carbone asymétrique.		0,5
3.1	Un moyen pour augmenter le rendement de cette réaction en conservant les mêmes réactifs : - Utiliser un mélange réactionnel initial non équimolaire.		0,5
3.2	L'équation de cette réaction : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{HCl}$		0,75

Exercice 2 (6 points) Cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertibutyle		
Partie de la Q	Réponses	Note
1.1	le nom systématique de l'alcool tertibutylique est le 2-méthylpropan-2-ol	0,5
1.2	Cet alcool est un alcool tertiaire car le carbone portant le groupe hydroxyle est lié à trois radicaux (R).	0,5
1.3	Puisque l'alcool est un alcool tertiaire donc il ne subit pas une oxydation ménagée avec un oxydant fort comme le dichromate de potassium. Donc on observe que la couleur orange persiste dans le tube à essai.	0,5
2.1	La concentration initiale du chlorure de tertibutyle $[RCl]_o = \frac{n(RCl)}{V_t} = \frac{m(RCl)}{M(RCl) \times V_t} = \frac{\rho \times v}{M(RCl) \times V_t} = \frac{0,85 \times 1}{92,5 \times 0,1} = 9,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,5
2.2	$n(RCl)_t = n_o(RCl) - n(RCl)_{disparue}$ d'après la stœchiométrie de la réaction : $n(RCl)_{disparue} = n(H_3O^+)_{formé}$ $n(RCl)_t = n_o(RCl) - n(H_3O^+)_t$ divisons par V_{total} $[RCl]_t = [RCl]_o - [H_3O^+]_t$ $[RCl]_t = 9,2 \times 10^{-2} - [H_3O^+]_t$	0,75
2.3	Le graphe: 	1
2.4.1	Correcte. Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire à la disparition de la moitié du réactif limitant $[RCl]_{t_{1/2}} = 9,2 \times 10^{-2} / 2 = 4,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ Graphiquement $t_{1/2} = 38 \text{ min}$	1
2.4.2	Incorrecte Comme la concentration de l'alcool tertibutylique augmente avec le temps, la concentration des réactifs diminue et puisque la concentration des réactifs est un facteur cinétique, alors la vitesse de formation de l'alcool diminue au cours du temps.	0,75
2.5	$[RCl] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	0,5



Exercice 3 (7 points)		Réactions Acido-basiques	
Partie de la Q	Réponses	Note	
1.1	$m = C \times V \times M = 0,02 \times 0,25 \times 122 = 0,005 \times 122 = 0,61 \text{ g}$	0,5	
1.2	L'acide benzoïque est un acide faible $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5	
2.1	Durant la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n = C \times V = 0,02 \times 1 = 0,02 \text{ mol}$ la masse de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ présente dans 1 L de la solution (S ₂) = $0,02 \times 45 = 0,9 \text{ g}$ la masse de la solution du flacon (2) : $m = \frac{0,9 \times 100}{33} = 2,72 \text{ g}$ volume de la solution à prélever du flacon (2) : $V = \frac{2,72}{0,914} = 3 \text{ mL}$	1	
2.2	Le lot (2) est le plus convenable.	0,5	
2.3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ est une base faible, le pH de sa solution est plus grand que 7 mais plus petit que 14 + log C $14 + \log C = 12,3$ La réponse est c	0,5	
3.1.1	A l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé à l'équivalence}} = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_{\text{introduit dans le bécher}}$ $C_a \times V_E = C \times V_b \Rightarrow V_E = \frac{C \times V_b}{C_a} = \frac{0,02 \times 20}{0,05} = 8 \text{ mL.}$	0,75	
3.1.2	Les espèces chimiques présentes dans la solution à l'équivalence sont : L'eau H_2O : espèce neutre. Cl^- : ion indifférent. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$: est une espèce à caractère acide. Ce qui fait que le milieu à l'équivalence est acide donc le pH est plus petit que 7.	0,5	
3.1.3		0,5	

	<p>Le volume de l'acide versé à l'équivalence est $V_E = 8\text{mL}$ A la demi équivalence $V = \frac{V_E}{2} = 4\text{ mL}$, $\text{pH} = \text{pK}_a = 10,8$ Alors les coordonnées du point de demi-équivalence sont ($V_a = 4\text{ mL}$; $\text{pH} = 10,8$)</p>											
4.1	<p>L'équation de la réaction totale qui a lieu :</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	0,5										
4.2	<p>Puisque l'éthylamine est le réactif limitant alors:</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">Etat initial</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">$C \times V_1$</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">$C \times V_2$</td> <td style="width: 20%; text-align: center;">0</td> <td style="width: 25%; text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td>Etat final</td> <td style="text-align: center;">$C \times V_1 - C \times V_2$</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">$C \times V_2$</td> <td style="text-align: center;">$C \times V_2$</td> </tr> </table> $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{CV_2/V_{\text{total}}}{(CV_1 - CV_2)/V_{\text{total}}} = \frac{V_2}{V_1 - V_2} = \frac{28}{72 - 28} = 0,636$	Etat initial	$C \times V_1$	$C \times V_2$	0	0	Etat final	$C \times V_1 - C \times V_2$	0	$C \times V_2$	$C \times V_2$	1
Etat initial	$C \times V_1$	$C \times V_2$	0	0								
Etat final	$C \times V_1 - C \times V_2$	0	$C \times V_2$	$C \times V_2$								
4.3	<p>Une espèce prédomine si sa concentration est 10 fois plus grande que celle de son espèce conjuguée.</p> $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = 0,636 \text{ donc } [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 0,636 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ <p>Alors $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] < 10 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$ par suite $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ne prédomine pas.</p> <p>En plus $\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{1}{0,636}$ donc $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = 1,57 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ Alors $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] < 10 [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$ par suite $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ne prédomine pas.</p> <p>Comme aucune espèce ne prédomine. Alors le pH de la solution est compris entre : $\text{pK}_a - 1 < \text{pH} < \text{pK}_a + 1$ $3,2 < \text{pH} < 5,2$ La réponse est b, $\text{pH} = 4$.</p>	0,75										