

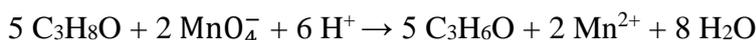
الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: المدة: ساعتان

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) Etude cinétique de l'oxydation d'un alcool

L'oxydation ménagée du propan-2-ol par une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) en milieu acide est lente et totale d'équation :



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

Données : Masse volumique du propan-2-ol : $\rho(C_3H_8O) = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$.
Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(KMnO_4) = 158$; $M(C_3H_8O) = 60$

1. Préparation d'une solution (S) de permanganate de potassium

- 1.1. Calculer la masse de $KMnO_4$ solide nécessaire pour préparer 250 mL d'une solution (S) de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 1.2. Citer le matériel indispensable pour réaliser la préparation de cette solution (S).

2. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer un volume $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S) de permanganate de potassium de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et on y ajoute quelques mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique. (L'acide sulfurique est en excès).

A l'instant $t = 0$, on ajoute 1 mL de propan-2-ol pur au contenu de l'erlenmeyer.

A différents instants t , on prélève un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel que l'on verse dans un bécher contenant 40 mL d'eau glacée. Par une méthode appropriée, on dose les ions permanganate MnO_4^- contenus dans le bécher, on en déduit la quantité de matière de C_3H_6O formé à chaque instant t .

Les résultats sont donnés dans le tableau du **document-1** :

t (min)	1	2	3	4	6	10	15	20
n (C_3H_6O) (mmol)	3,5	5,5	6,8	7,8	9,3	11	12	12,6

Document-1

- 2.1. Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de (C_3H_6O) en fonction du temps : $n(C_3H_6O) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 20 \text{ min}]$.
Prendre les échelles suivantes : En abscisses: 1cm pour 2 min
En ordonnées: 1cm pour 1 mmol.
- 2.2. Montrer que C_3H_8O est le réactif limitant.
- 2.3. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$
- 2.4. Préciser si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse.
 - 2.4.1. L'introduction du volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ du mélange réactionnel dans le bécher contenant 40 mL d'eau glacée bloque la réaction d'oxydation du propan-2-ol.
 - 2.4.2. L'acide sulfurique joue le rôle d'un catalyseur dans cette réaction.
- 2.5. On répète l'expérience réalisée ci-dessus, mais avec une seule modification : le volume $V = 100 \text{ mL}$ de la solution (S) de permanganate de potassium est introduit dans un erlenmeyer contenant initialement 100 mL d'eau distillée.
Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la variation de la quantité de matière (C_3H_6O) en fonction du temps : $n(C_3H_6O) = g(t)$ dans l'intervalle de temps $[0-20 \text{ min}]$. Justifier.

Exercice 2 (7 points)

Acide salicylique

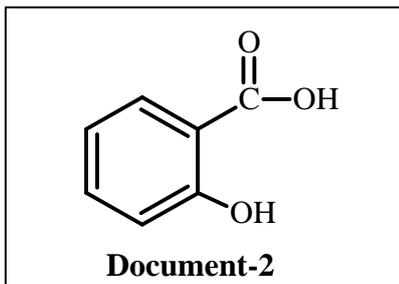
L'étiquette d'une bouteille d'un produit pharmaceutique liquide utilisé pour enlever les verrues porte, entre autres, les informations citées dans le **document-1**

- Volume de la solution : 5 mL
- Masse de la solution : 4 g
- Ingrédient actif : acide salicylique

Document-1

Le but de cet exercice est de déterminer la masse de l'acide salicylique contenue dans 100 g de la solution du produit pharmaceutique notée (S_0).

La formule semi-développée de l'acide salicylique est donnée dans le **document-2**.



- Données :**
- L'acide salicylique, considéré comme un monoacide carboxylique, est la seule espèce possédant un caractère acido-basique dans la solution (S_0).
 - L'étude est réalisée à 25°C.
 - Masse molaire de l'acide salicylique est $M = 138 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Comportement de l'acide salicylique dans l'eau

On dispose d'une solution d'acide salicylique de concentration molaire $C = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de cette solution est $\text{pH} = 2,52$.

1.1. Vérifier que l'acide salicylique est un acide faible.

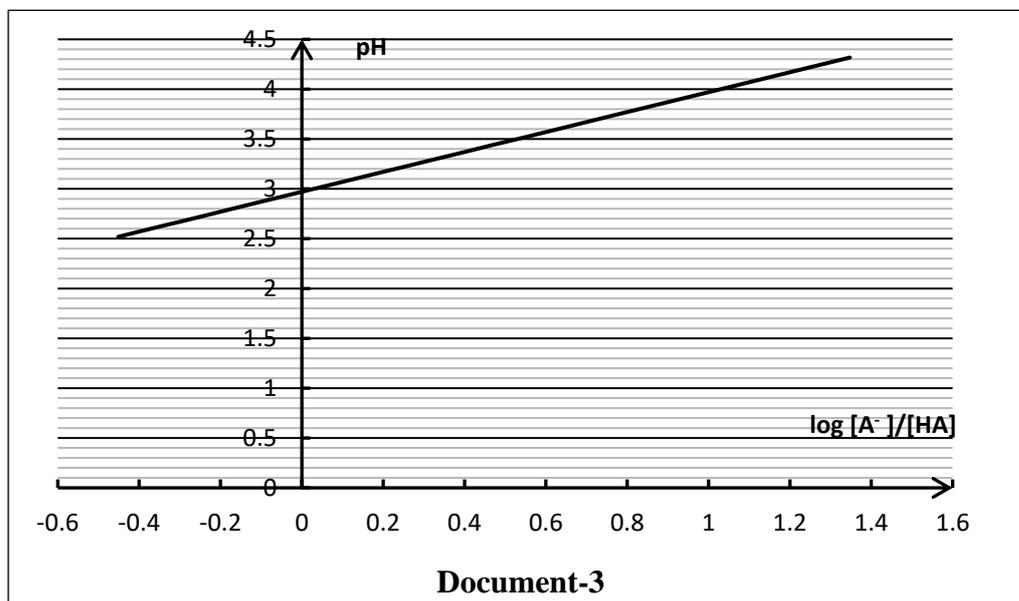
1.2. Donner la formule semi-développée de sa base conjuguée.

1.3. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide salicylique (noté HA) avec l'eau.

1.4. Le **document-3** représente la variation du pH d'une solution d'acide salicylique en fonction de

$\log \frac{[A^-]}{[HA]}$, où [HA] et $[A^-]$ représentent respectivement les concentrations molaires de l'acide salicylique et de sa base conjuguée.

Déduire, du **document-3**, la valeur de pK_a du couple (HA/ A^-).



2. Préparation d'une solution diluée (S) d'acide salicylique

On dilue 50 fois la solution (S_0), on obtient une solution (S).

Choisir du **document-4**, le lot le plus convenable pour réaliser cette dilution. Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée de 10 mL Fiole jaugée de 500 mL Bécher de 50 mL	Eprouvette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL Bécher de 50 mL	Pipette jaugée de 2 mL Fiole jaugée de 100 mL Bécher de 50 mL

Document-4

3. Dosage de l'acide salicylique dans la solution (S)

On introduit dans un bécher un volume $V_1 = 20,0$ mL de la solution (S), on y ajoute 20 mL d'eau distillée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. On réalise un dosage pH-métrique en ajoutant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{BE} = 23$ mL.

3.1. Nommer la verrerie nécessaire pour :

3.1.1. prélever le volume V_1

3.1.2. ajouter la solution d'hydroxyde de sodium.

3.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage. (L'acide salicylique est noté HA)

3.3. Déterminer la concentration C_1 de l'acide salicylique dans la solution (S). En déduire la valeur de la concentration C_0 de l'acide salicylique dans la solution (S_0).

3.4. Calculer le pourcentage massique de l'acide salicylique dans la solution (S_0).

4. Réaction entre l'acide salicylique et l'acide éthanoïque

Dans des conditions spécifiques, une réaction d'estérification se produit entre l'acide salicylique et l'acide éthanoïque.

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

4.2. Citer deux caractéristiques de cette réaction.

Exercice 3 (6 points)

Composé organique (A)

Un composé organique (A) saturé, non-cyclique, monofonctionnel possède une odeur fruitée et un goût amer sucré. Les résultats de l'analyse élémentaire du composé organique (A) de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ sont représentés dans le **document-1**.

- Pourcentage en masse de carbone : $\%(\text{C}) = 54,55 \%$
- Pourcentage en masse d'hydrogène : $\%(\text{H}) = 9,1 \%$

Document-1

Donnée : Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$

1. Famille chimique du composé (A)

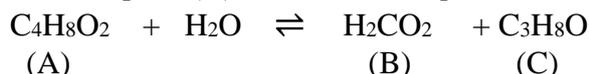
1.1. Montrer que la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

1.2. Donner les familles chimiques possibles du composé (A).

1.3. Le composé (A) est légèrement soluble dans l'eau. Le pH de la solution (A) à 25°C est égal à 7. Déduire la famille du composé (A).

2. Identification du composé (A)

La réaction d'hydrolyse du composé (A) a lieu selon l'équation suivante :



- 2.1. Ecrire la formule semi-développée du composé (B) et donner son nom systématique.
- 2.2. Donner les formules semi-développées possibles du composé (C).
- 2.3. Dans le but d'identifier le composé (C), on réalise les activités expérimentales suivantes :

1^{ère} activité : on oxyde le composé (C) avec une solution acidifiée de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$). On obtient un composé organique (D).

2^{ème} activité: on ajoute une solution de 2,4-DNPH au composé (D). On obtient un précipité jaune orangé.

3^{ème} activité: on chauffe doucement un mélange du composé (D) avec une solution bleue de liqueur de Fehling. On observe la formation d'un précipité rouge brique.

2.3.1. En se basant sur les résultats des trois activités expérimentales ci-dessus, montrer que le composé (C) est le propan-1-ol.

2.3.2. Identifier le composé organique (A).

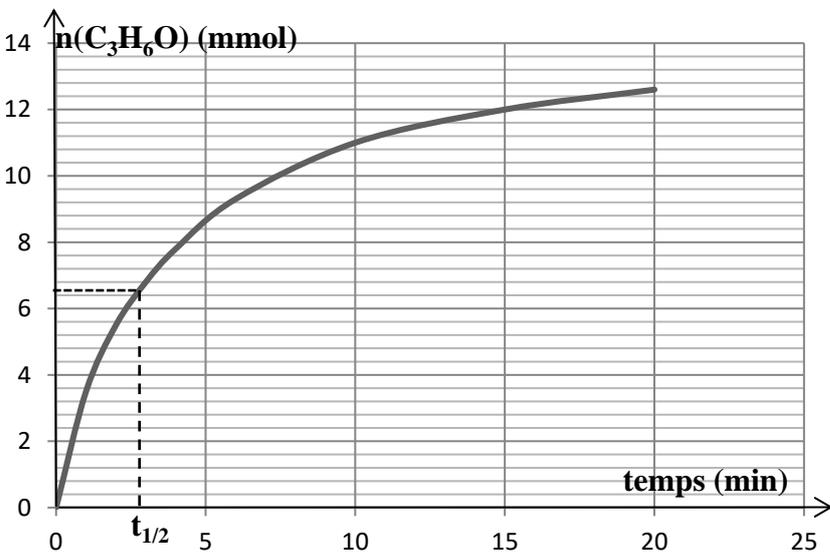
3. Rendement de la réaction de préparation du composé (A).

Le **document-2** représente deux mélanges réactionnels utilisés pour préparer le composé (A) à partir du composé (B) et du composé (C).

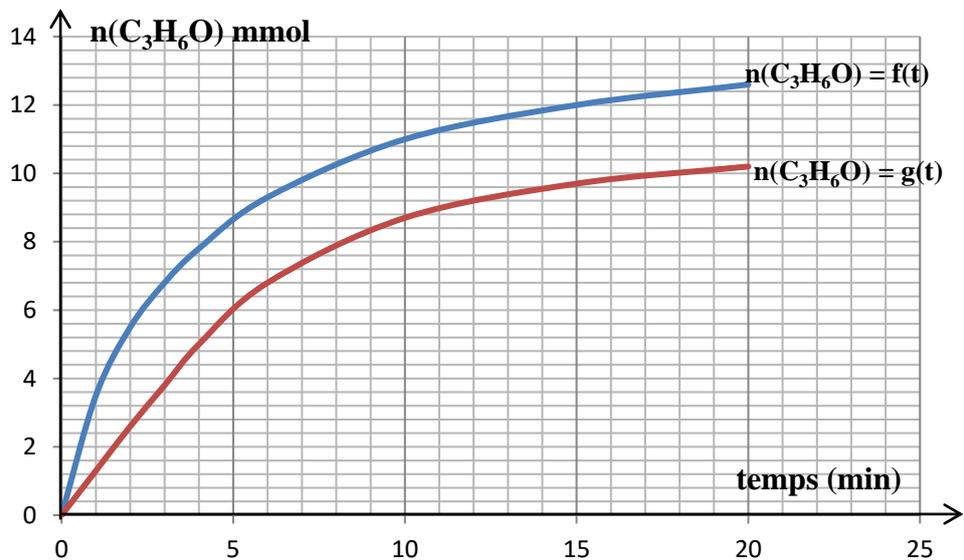
Numéro de la préparation	Mélange réactionnel	Rendement
1	Composé pur (C) + Composé pur (B)	R₁
2	Composé pur (C) + Solution aqueuse du composé (B)	R₂

Document-2

- 3.1. Comparer R_1 et R_2 sachant que les 2 mélanges réactionnels contiennent le même nombre de moles de chaque réactif. Justifier.
- 3.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation d'une autre réaction de préparation du composé (A) donnant un rendement plus élevé que R_1 et R_2 .

Exercice 1 (7 points) Étude cinétique de l'oxydation d'un alcool		Note
Partie de la Q	Réponses	
1.1	$C = \frac{n(\text{KMnO}_4)}{V(\text{solution})}$ alors $n(\text{KMnO}_4) = C \times V = 0,1 \times 250 \cdot 10^{-3} = 0,025 \text{ mol}$ $m(\text{KMnO}_4) = n \times M = 0,025 \times 138 = 3,95 \text{ g.}$	0,75
1.2	Le matériel indispensable est : balance de précision, fiole jaugée de 250 mL	0,5
2.1		1
2.2	$n(\text{KMnO}_4) = C \times V = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol};$ $n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,79 \times 1}{60} = 0,013 \text{ mol};$ $R(\text{KMnO}_4) = \frac{0,01}{2} = 5 \cdot 10^{-3}$ $R(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}) = \frac{0,013}{5} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ $R(\text{KMnO}_4) > R(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$ alors $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ est le réactif limitant.	1
2.3	Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire à la formation de la moitié de la quantité maximale du produit formé. D'après la stœchiométrie de la réaction : $\frac{n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})_0}{5} = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_\infty}{5}$ donc $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_\infty = 0,013 \text{ mol}$ $A \ t_{1/2} : n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{t_{1/2}} = \frac{0,013}{2} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,5 \text{ mmol.}$ Graphiquement $t_{1/2} = 2,8 \text{ min}$	1
2.4.1	Vrai. La température et la concentration initiales des réactifs sont des facteurs cinétiques Quand la température diminue la vitesse de la réaction diminue. La présence de 40 mL d'eau fait diminuer la concentration des réactifs alors la vitesse de la réaction va diminuer.	0,75
2.4.2	Faux. Car l'acide sulfurique est l'un des réactifs de cette réaction.	0,75

2.5



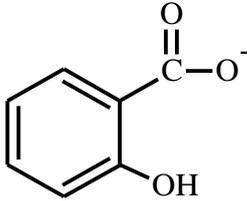
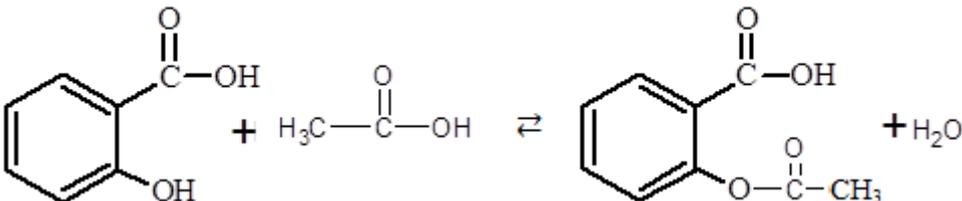
En présence de 100 mL d'eau distillée, le volume total du mélange réactionnel augmente par suite la concentration initiale des réactifs diminue.

la concentration des réactifs est un facteur cinétique sa diminution fait diminuer la vitesse de de formation de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

à chaque instant :

$n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ formé dans la deuxième expérience < $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ formé dans la première expérience \Rightarrow la courbe $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = g(t)$ est au-dessous de celle de $n(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = f(t)$.

1,25

Exercice 2 (7 points)		Acide salicylique
Partie de la Q.	Réponses	Note
1.1	Un acide est fort si $\text{pH} = -\log C$ $-\log C = -\log 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 1,93 < \text{pH}$ Alors l'acide salicylique est un acide faible.	0,5
1.2	La formule de sa base conjuguée est: 	0,5
1.3	L'équation de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.4	$\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-) + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ pour $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0$; $\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-)$ graphiquement $\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-) = 2,95$	0,5
2	Durant la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $\frac{c_0}{c_s} = \frac{V_s}{V_0} = 50$ $\Rightarrow V_A = 50 \times V_1$; avec V_A = volume de la fiole jaugée et V_1 = volume de la pipette ; alors on choisit le lot 3 (pipette jaugée de 2 mL et fiole jaugée de 100 mL) (Remarque: le volume total du liquide utilisé pour enlever les verrues est 5 mL d'après le document-1)	0,75
3.1.1	Pour prélever V_1 on utilise une pipette jaugée de 20 mL,	0,25
3.1.2	Pour verser la solution d'hydroxyde de sodium on utilise une burette graduée de 25 mL.	0,25
3.2	L'équation de la réaction de dosage: $\text{HA} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	0,5
3.3	Au point d'équivalence : $n(\text{HO}^-)_{\text{versé à l'équivalence}} = n(\text{HA})_{\text{introduit dans le bécher}}$ $C_B \times V_{BE} = C_1 \times V_1$ $C_1 = \frac{0,01 \times 23 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,0115 \text{ mol.L}^{-1}$ $C_0 = 50 \times C_1 = 50 \times 0,0115 = 0,575 \text{ mol.L}^{-1}$	1
3.4	La masse d'acide salicylique dans 5 mL de solution = $C \times V \times M(\text{acide salicylique})$ $= 0,575 \times 0,005 \times 138 = 0,39675 \text{ g}$ $\% (\text{HA}) = \frac{m(\text{HA}) \text{ dans un volume } V \text{ de } S_0}{\text{masse du volume } V \text{ de } S_0} \times 100 = \frac{0,39675}{4} \times 100 = 9,92\% \cong 10\%$	1
4.1		0,75
4.2	Deux des trois caractéristiques : Lente, réversible et athermique	0,5

Exercice 3 (6 points)		Composé organique (A)	
Partie de la Q	Réponses		Note
1.1	<p>La formule du composé (A) est $C_xH_yO_2$</p> <p>$\%O = 100 - (54,55 + 9,1) = 36,35\%$</p> $\frac{12X}{54,55} = \frac{Y}{9,1} = \frac{32}{36,35}$ <p>Alors la formule moléculaire du composé (A) est $C_4H_8O_2$</p>	0,75	
1.2	<p>La formule moléculaire du composé (A) est de la forme $C_nH_{2n}O_2$;</p> <p>Alors les familles chimiques possibles de ce composé sont acide carboxylique ou ester.</p>	0,5	
1.3	<p>Puisque le pH de la solution (A) est 7, alors ce composé n'a pas de caractère acide donc A est un ester.</p>	0,5	
2.1	<p>Le composé (B) est un acide carboxylique de formule moléculaire H_2CO_2</p> <p>alors</p> $\begin{array}{c} O \\ \\ H-C-OH \end{array}$ <p>Acide méthanoïque</p>	0,5	
2.2	<p>Les formules semi-développées possibles de (C) sont :</p> <p>$CH_3-CH_2-CH_2OH$ ou $CH_3-CHOH-CH_3$</p>	0,5	
2.3.1	<p>De l'activité expérimentale 2: on déduit que (D) est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone)</p> <p>De l'activité expérimentale 3: on déduit que (D) est un aldéhyde.</p> <p>De l'activité expérimentale 1: l'oxydation ménagée de (C) produit un aldéhyde, alors (C) est un alcool primaire; par suite il est le propan-1-ol.</p>	1	
2.3.2	$\begin{array}{c} H-C-O-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ O \end{array}$ <p>Méthanoate de propyle.</p>	0,75	
3.1	<p>Les deux mélanges réactionnels contiennent le même nombre de moles de deux réactifs, mais dans la préparation 2, on utilise une solution aqueuse d'acide méthanoïque.</p> <p>La présence de l'eau dans le milieu réactionnel, fait déplacer la réaction d'estérification dans le sens inverse ce qui conduit à un rendement R_2 inférieure que R_1 (le cas où on a utilisé l'acide méthanoïque pur)</p> <p>Alors $R_1 > R_2$</p>	0,75	
3.2	<p>Pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification, on utilise un dérivé d'acide carboxylique.</p> <p>L'équation de la réaction est:</p> $CH_3-CH_2-CH_2OH + HCOCl \rightarrow \begin{array}{c} H-C-O-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \\ O \end{array} + HCl$	0,75	