

اسم:
رقم:
مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

يتكون هذا الامتحان من خمسة تمارين موزعة على ٦ صفحات. يجب اختيار ثلاثة تمارين فقط.
اقرأ الاسئلة كلها بشكل عام وشامل ، ومن ثم حدّد اختياراتك.

ملاحظة: في حال الإجابة عن أكثر من ثلاثة تمارين ، عليك شطب الإجابات المتعلقة بالتمارين التي لم تعد من ضمن اختيارك، لأن التصحيح يقتصر على إجابات التمارين ، الثلاث الأولى غير المشطوبة، بحسب ترتيبها على ورقة الإجابة. يمكن الاستعانة بالآلة الحاسبة غير القابلة للبرمجة. تُلحظ نصف علامة لتتسيق المسابقة.

Répondre à trois des exercices suivants :

Exercice 1 (6,5 points)

Dosage d'une base forte

On dispose d'un produit ménager d'hydroxyde de sodium notée (S_0) comme l'indique le **Document-1**.

Solution (S_0)
Produit ménager à base d'hydroxyde de sodium
Pourcentage massique en (NaOH) = ? $\rho = 1,27 \text{ g.mL}^{-1}$ $M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$
Document-1

L'objectif de cet exercice est de déterminer le pourcentage massique en NaOH dans ce produit ménager.

1. Préparation d'une solution (S_1)

Une solution (S_1) d'hydroxyde de sodium est préparée en diluant 100 fois la solution (S_0) du produit ménager.
Choisir, du **Document-2**, le lot qui permet de réaliser avec précision cette dilution. Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL
Pipette jaugée de 5 mL	Pipette graduée de 5 mL	Pipette jaugée de 10 mL
Erlenmeyer de 1000 mL	Fiole jaugée de 250 mL	Fiole jaugée de 500 mL
Document-2		

2. Dosage pH-métrique de la solution (S_1)

On introduit un volume $V_b = 20,0 \text{ mL}$ de la solution (S_1) d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration C_b dans un bécher, on y ajoute de l'eau distillée afin de bien immerger l'électrode du pH-mètre.
On réalise ensuite un dosage pH-métrique, en ajoutant progressivement dans le bécher, une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration molaire $C_a = 7,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de la solution acide nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{aE} = 21,2 \text{ mL}$.

2.1. Nommer la verrerie utilisée pour :

2.1.1. Prélever le volume V_b de la solution d'hydroxyde de sodium.

2.1.2. Ajouter la solution d'acide chlorhydrique.

- 2.2. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.3. Justifier, d'après les espèces chimiques présentes, que la solution à l'équivalence est neutre.
- 2.4. Déterminer la concentration molaire C_b de la solution (S_1) en hydroxyde de sodium.
- 2.5. Montrer que la concentration molaire de la solution du produit ménager (S_o) est $C_o = 7,95 \text{ mol. L}^{-1}$.
- 2.6. Déduire le pourcentage massique de NaOH dans la solution du produit ménager.
- 2.7. Préciser si les propositions suivantes sont correctes ou incorrectes.
 - 2.7.1. La valeur initiale du pH de la solution dans le bécher diminue suite à l'addition de l'eau distillée.
 - 2.7.2. Le pH de la solution tend vers zéro lors de l'ajout d'un grand volume de solution d'acide chlorhydrique.

Exercice 2 (6,5 points) Identification et préparation d'un composé organique

Un composé organique monofonctionnel, noté (A), à chaîne carbonée saturée et non cyclique est utilisé comme additif alimentaire pour donner une saveur de fruits à divers produits alimentaires.

Le but de cet exercice est d'identifier le composé (A) et d'étudier la réaction de sa préparation à partir d'un composé organique convenablement choisi.

Données :

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$
- La masse volumique du composé organique (A) est : $\rho(\text{A}) = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Le composé (A) est liquide à la température ambiante.

1. Identification du composé organique (A)

- 1.1. Pour identifier la famille à laquelle appartient le composé (A), on réalise deux tests chimiques. Les résultats de ces tests sont présentés dans le tableau du **Document-1**.

Numéro du test	Test expérimental	Résultats
1	Composé (A) + 2,4 – DNPH	Précipité jaune orangé
2	Composé (A) + solution de nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens)	Miroir d'argent

Document-1

- 1.1.1. Préciser, d'après les résultats de deux tests du **Document-1**, la famille à laquelle appartient le composé (A).

- 1.1.2. Choisir la formule générale du composé (A).



- 1.2. À température ambiante, 1 mol du composé (A) occupe un volume $V = 90,0 \text{ mL}$.

- 1.2.1. Vérifier que la masse molaire du composé (A) est $M = 72 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1.2.2. Déduire que la formule moléculaire du composé (A) est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

- 1.3. Identifier le composé (A) sachant que sa chaîne carbonée est ramifiée.

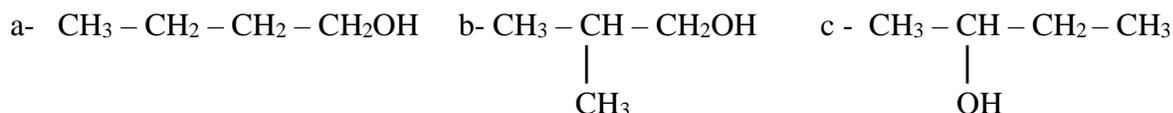
- 1.4. Répondre, en justifiant, par vrai ou faux.

La butan-2-one est un isomère du composé (A).

2. Préparation du composé (A)

Le composé (A) peut-être préparé par oxydation ménagée d'un composé organique (B), en présence de dioxygène gazeux (O_2).

- 2.1. Choisir parmi les formules semi-développées celle qui correspond au composé B. Justifier



2.2. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de cette préparation.

2.3. L'oxydation ménagée du composé organique (B) conduit à la formation d'un composé organique autre que le composé (A). Identifier ce composé.

Exercice 3 (6,5 points) L'étude d'un composé organique (E)

Les agents aromatisants sont des substances ajoutées aux aliments ou aux boissons pour améliorer ou modifier leur goût, leur arôme ou leur texture. Les arômes artificiels sont souvent fabriqués à partir de produits chimiques ou de composés synthétiques.

On dispose d'un composé organique (E) monofonctionnel à chaîne carbonée saturée et non cyclique de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

L'objectif de cet exercice est d'identifier le composé (E) et d'étudier sa réaction de synthèse.

Donnée :

- Masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$

1- Identification du composé (E)

L'analyse élémentaire du composé (E) montre que le pourcentage massique d'oxygène dans ce composé est :
% O = 31,37 %

1.1. Montrer que la formule moléculaire du composé (E) est $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

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

1.3. La réaction du composé organique (E) avec l'eau produit deux composés organiques : l'acide méthanoïque et un composé (A). Déduire la famille chimique du composé (E).

1.4. Justifier que la formule moléculaire du composé (A) est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

1.5. Choisir la ou les formule (s) semi-développée(s) possible(s) du composé (E), sachant que la chaîne carbonée du composé (A) est linéaire (non ramifiée).

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
i	ii	iii

1.6. Le composé (A) est un alcool secondaire.

1.6.1. Identifier le composé organique (E).

1.6.2. Écrire l'équation de la réaction du composé (E) avec l'eau.

2. Synthèse de l'ester (E)

On chauffe, à reflux, un mélange formé de 0,1 mol d'acide méthanoïque, 0,1 mol du composé (A) et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. La réaction d'estérification est représentée par l'équation :



La masse de l'ester (E) obtenu à l'équilibre est égale à 6,12 g.

2.1. Donner le rôle du chauffage à reflux.

2.2. Déterminer le rendement de cette réaction.

2.3. On chauffe à reflux un autre mélange formé de 0,2 mol d'acide méthanoïque, 0,2 mol du composé (A) et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur. La masse de l'ester (E) obtenu à l'équilibre est m'. Choisir, en justifiant, la valeur de la masse m' de l'ester (E).

a- m' = 6,12g

b- m' = 12,24g

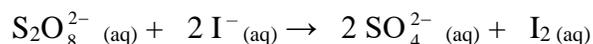
c- m' = 3,06 g

Exercice 4 (6,5 points)

Etude cinétique d'une réaction lente

La réaction entre les ions iodure et les ions peroxydisulfate est lente et totale.

L'équation de cette réaction est la suivante :



L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction lente à température constante T.

Afin d'étudier la cinétique de cette réaction, on introduit, à l'instant t = 0, dans un bécher :

- Un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration molaire $C_1 = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de peroxydisulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) de concentration molaire $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le système réactionnel est maintenu à une température constante T.

1. Etude préliminaire

1.1. Montrer que la concentration molaire initiale des ions iodure et celle des ions peroxydisulfate sont respectivement $[\text{I}^-]_0 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1.2. Vérifier la relation suivante: $[\text{I}^-]_{t_{1/2}} = [\text{I}^-]_0 - [\text{I}_2]_\infty$; où $[\text{I}^-]_{t_{1/2}}$ est la concentration molaire des ions I^- à $t_{1/2}$, $[\text{I}^-]_0$ est la concentration molaire initiale des ions I^- et $[\text{I}_2]_\infty$ est la concentration molaire de diiode à la fin de la réaction.

2. Etude cinétique

Afin de déterminer la concentration de diiode $[\text{I}_2]$ à l'instant t, un volume du mélange réactionnel est prélevé et versé dans un erlenmeyer contenant de l'eau glacée. Le diiode formé est dosé, à différents instants t, par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Les résultats obtenus permettent de déterminer la concentration des ions iodure, $[\text{I}^-]_t$.

Le tableau du **Document-1**, représente la variation de la concentration des ions iodure I^- en fonction du temps.

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$[\text{I}^-]10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$	400	300	270	248	232	218	206	200	200

Document-1

2.1. Tracer la courbe qui représente la variation de la concentration des ions iodure, $[\text{I}^-]$, en fonction du temps : $[\text{I}^-] = f(t)$ dans l'intervalle du temps $[0 - 80 \text{ min}]$.

Prendre les échelles suivantes : En abscisses : 1 cm pour 10 min ; En ordonnées : 1 cm pour $40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2. Vérifier, graphiquement, que les ions iodure (I^-) sont en excès.

2.3. Déterminer la concentration molaire du diiode à la fin de réaction, $[\text{I}_2]_\infty$.

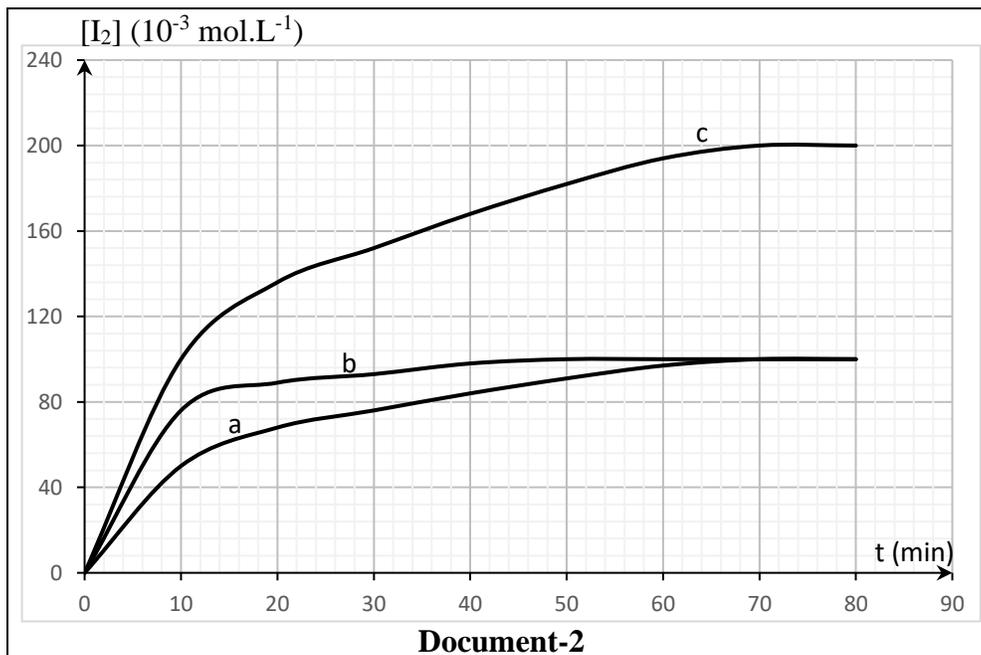
2.4. Calculer la concentration molaire de ions iodure à $t_{1/2}$, $[\text{I}^-]_{t_{1/2}}$.

2.5. Déduire, graphiquement, le temps de demi réaction $t_{1/2}$.

3. Facteurs cinétiques

L'expérience précédente est répétée mais avec **une seule modification** : on introduit, sans changement du volume total, quelques gouttes d'un catalyseur (solution d'ions de fer III).

Choisir, du **Document-2**, la courbe qui représente la variation de la concentration de diiode en présence du catalyseur : $[I_2] = g(t)$. Justifier.



Exercice 5 (6,5 points)

Etude d'une base faible

On dispose d'une solution commerciale à base d'ammoniac.

L'objectif de cet exercice est de déterminer la concentration molaire d'ammoniac dans cette solution et d'étudier le comportement d'ammoniac dans l'eau.

Données :

- Le produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- L'étude est réalisée à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

1- Etude préliminaire

L'étiquette d'un flacon contenant une solution commerciale (S_0) porte, entre autres, les indications suivantes :

Pourcentage massique de l'ammoniac : $\% \text{NH}_3 = 5,25 \%$; masse volumique : $\rho = 0,976 \text{ g.mL}^{-1}$;

masse molaire : $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$

Montrer que la concentration molaire de cette solution commerciale est $C_0 = 3 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Comportement de la base NH_3 avec l'eau

Une solution (S) d'ammoniac de concentration molaire $C_b = 6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est préparée par dilution de la solution commerciale (S_0). Le pH de la solution (S) est égal à 10,99.

- 2.1. Vérifier que NH_3 est une base faible.
- 2.2. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'eau.
- 2.3. Montrer que pK_a du couple ($\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$) est égale à 9,2. (On néglige $[\text{NH}_4^+]$ devant C_b)
- 2.4. Choisir, parmi les valeurs suivantes, celle qui correspond au pH de la solution d'ammoniac (S') de concentration molaire $C' = 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Justifier.
 - a- $\text{pH} = 9,95$
 - b- $\text{pH} = 12,04$
 - c- $\text{pH} = 8,99$

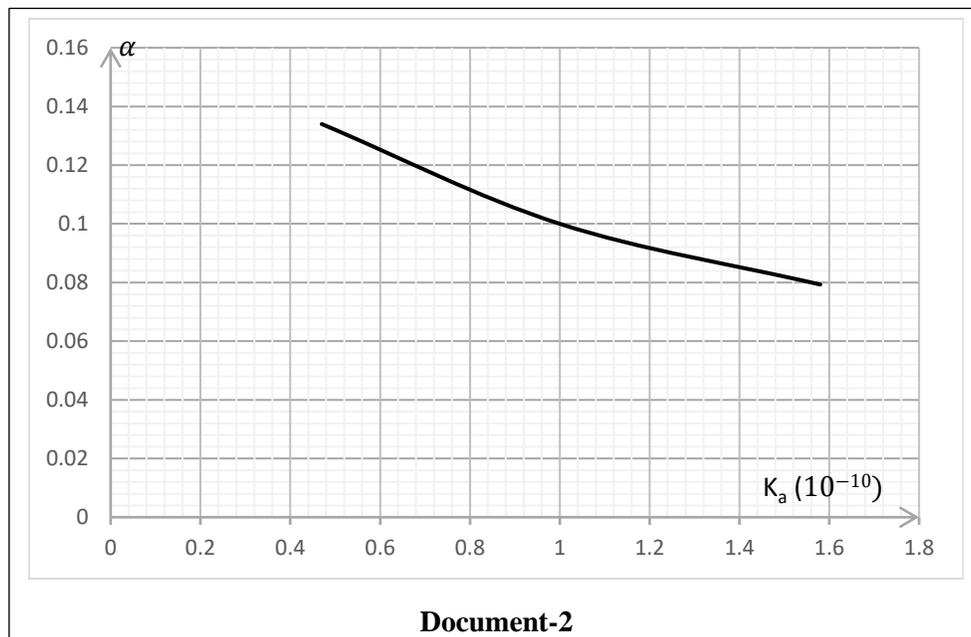
3- Degré de conversion de la base NH_3

- 3.1. Établir la relation suivante : $\alpha = \frac{10^{\text{pH}-14}}{C}$ sachant que α est le degré de conversion de l'ammoniac NH_3 et C est la concentration molaire de la solution d'ammoniac.
- 3.2. On donne le tableau du **Document-1**

Solution	(S)	(S')
Degré de conversion	$\alpha = 0,016$	α'

Document-1

- 3.2.1. Calculer α' .
- 3.2.2. Déduire l'effet de dilution sur la conversion d'une base faible.
- 3.3. L'étude de la variation du degré de conversion (α) de bases faibles de même concentration molaire C en fonction de la constante d'acidité K_a , permet de tracer la courbe donnée dans le **Document-2**.



Considérer deux solutions de bases faibles B_1 et B_2 de même concentration C . Préciser si la proposition suivante est vraie ou fausse : Les deux solutions B_1 et B_2 ont même pH.

Exercice 1

Partie	Réponse	note
1	Durant la dilution, le nombre de mol du soluté apporté se conserve. $C_o \times V_o = C_1 \times V_1$ $\frac{C_o}{C_1} = \frac{V_1}{V_o} = 100.$ donc, pour $V = 250$ mL on utilise une fiole jaugée de 250 mL, alors : $V_o = \frac{250}{100} = 2,5$ mL un volume qu'on peut prélever par une pipette graduée de 5 mL . Donc l'ensemble 2 est convenable.	1
2.1.1	Pipette jaugée de 20 mL.	0.25
2.1.2	Burette graduée de 25 mL	0.25
2.2	$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \rightarrow 2 H_2O_{(l)}$	0.5
2.3	A l'équivalence , les espèces chimiques présentes dans la solution sont : Na^+ et Cl^- , ions indifférents dans l'eau et l'eau qui s'autoprotolyse rendant le milieu neutre.	0.5
2.4.	A l'équivalence : $n(HO^-)$ présente dans 20 mL de (S1) = $n(H_3O^+)$ ajouté par VaE. $C_b \times V_b = C_a \times V_{aE}$ Alors , $C_a = \frac{7,5 \times 10^{-2} \times 21,2}{20} = 0,0795$ mol.L ⁻¹	1
2.5.	$\frac{C_o}{C_{S1}} = 100$, alors $C_o = 100 \times 0.0795 = 7.95$ mol.L ⁻¹ .	0.5
2.6.	$\% NaOH = \frac{m \text{ soluté}}{m \text{ solution}} \times 100$ $= \frac{n \times M}{\rho \times V \text{ solution}} \times 100$ Alors : $\% NaOH = \frac{C_o \times M}{\rho} \times 100$ $\% NaOH = \frac{7,95 \times 40}{1270} \times 100 = 25\%$	1
2.7.1	L'addition de l'eau augmente le volume de la solution présente dans le bécher mais $n(HO^-)$ reste le même , alors la concentration en ion HO^- diminue donc le pH initial diminue.	0.75
2.7.2	Pour l'addition d'un grand volume de la solution d'acide chlorhydrique, le pH de la solution tend vers le pH de la solution ajoutée. Le pH tend vers : $-\log C_a = 2,12$.	0.75

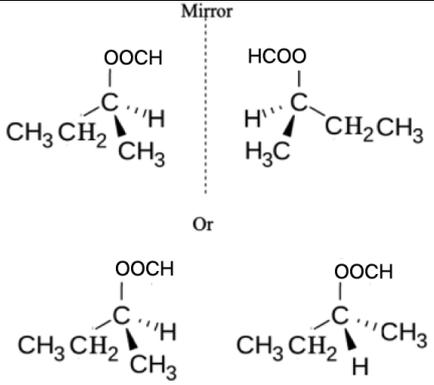
Exercice 2 Identification et préparation d'un composé organique

Partie	Réponse	note
1.1.1.	D'après le test 1 , (A) réagit avec 2,4-DNPH alors il contient un groupe carbonyle (Aldéhyde ou cétone). D'après le test 2, (A) réagit avec le réactif de Tollens et donne un miroir d'argent donc A est un aldéhyde.	0.75 0.75
1.1.2.	(A) Est un aldéhyde à chaîne carbonée saturée et non cyclique alors sa formule générale est $C_nH_{2n}O$ (la réponse c)	0.5
1.2.1.	$n(A) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M}$; $M = \frac{0.8 \times 90}{1} = 72$ g.mol ⁻¹ .	0.75
1.2.2.	$M(A) = M(C_nH_{2n}O) = 12n + 2n + 16 = 72$; $n = 4$; alors d'où la formule moléculaire de (A) est C_4H_8O	0.5

1.3.	(A) 2- méthylpropanal a. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.5 0.25
1.4-	La formule semi-développée du butan-2-one est $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Les deux composés ont la même formule moléculaire $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ mais des formules semi-développées différentes, alors ils sont des isomères.	0.5
2.1.	Comme (A) est un aldéhyde de chaîne carbonée ramifiée, (B) est alors un alcool primaire de chaîne carbonée ramifiée car au cours de l'oxydation ménagée la chaîne carbonée se conserve Réponse b.	0.75
2.2.	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CHO}$	0.75
2.1-	$\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$ acide 2-méthylpropanoïque	0.5

Exercice 3: Etude d'un composé organique (E)

Partie	Réponse	note
1.1.	D'après la loi de proportions définies : $\frac{M}{100} = \frac{16(2)}{31,37}$; $M = 102 \text{ g, mol}^{-1} = 12n+2n+32$; $n = 5$ La formule moléculaire de (E) est $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.	0.5
1.2.	Comme (E) est un composé monofonctionnel à chaîne carbonée saturée et non cyclique et de formule moléculaire $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, alors il peut être un ester ou un acide carboxylique.	0.5
1.3.	Comme la réaction de (E) avec l'eau produit deux composés organiques : un acide méthanoïque et un composé organique (A) alors il est un ester.	0.5
1.4.	L'hydrolyse de l'ester (E) produit un alcool (A) de formule $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$. D'après la loi de conservation des atomes : Nombre d'atomes de carbone dans (E) = nombre d'atomes de carbone dans (A) + nombre d'atomes de carbone dans l'acide méthanoïque $5 = x + 1$, $x = 4$. La formule moléculaire de (A) est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0.5
1.5.	Comme la chaîne carbonée de (A) est non ramifiée alors la structure de (E) peut être a ou c.	0.5
1.6.1.	Comme la molécule de (E) est chirale alors elle contient un carbone asymétrique (un atome de carbone lié à 4 atomes et groupes d'atomes différents) alors la formule de (E) est : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} - \overset{*}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.5

1.6.2.	<p style="text-align: center;">Mirror</p> 	0.75
SG 1.6.1.	<p>Comme (A) est un alcool secondaire alors (E) est (iii)</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{méthanoate de 1-méthylpropyle}$	0.5
1.6.2.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.75
2.1.	<p>- Augmente la vitesse de la réaction. - Eviter toute perte de matière (réactifs et produits) .</p>	0.5
2.2.	<p>On a , $n(\text{ester})_{\text{expérimental}} = \frac{m}{M} = \frac{6,12}{102} = 0,06 \text{ mol}$ Supposons que la réaction est totale : $R(\text{A}) = \frac{n_0}{1} = 0,1$ $R(\text{Acide}) = \frac{n_0}{1} = 0,1$. $R(\text{A}) = R(\text{acide})$, le mélange est stœchiométrique. $n(\text{B})_0 = 0,1 \text{ mol} = n(\text{ester})_{\infty}$</p> $\text{rendement} = \frac{n \text{ ester}_{(\text{experimental})}}{n \text{ ester}_{(\text{theorique})}} \times 100 = \frac{0,06}{0,1} \times 100 = 60\%$	0.25 0.25 0.25 0.25 0.5
2.3.	<p>Comme le nouveau mélange des réactifs est équimolaire le rendement est 60%,</p> $n(\text{B})_0 = 0,2 \text{ mol} = n(\text{ester})_{\infty}$ $\text{rendement} = \frac{n \text{ ester}_{(\text{experimntal})}}{n \text{ ester}_{(\text{theroiique})}} \times 100, \text{ par calcul, } n(\text{ester})_{\text{exp}} = \frac{0,2 \times 60}{100} = 0,12 \text{ mol}$ <p>$m(\text{ester}) = 12,24 \text{ g}$ réponse b</p>	0.25 0.25 0.25

Exercice 4 :
Etude cinétique d'une réaction lente

Partie	Réponse	Note
1.1.	$[I^-]_0 = \frac{n(I^-)_0}{V_t} = \frac{C_1 \times V_1}{V_t} = \frac{0,8 \times 100}{200} = 0,4 \text{ mol}, L^{-1}$ $[S_2O_8^{2-}]_0 = \frac{n(S_2O_8^{2-})_0}{V_t} = \frac{C_2 \times V_2}{V_t} = \frac{0,2 \times 100}{200} = 0,1 \text{ mol}, L^{-1}$	0.5 0.5
1.2.	<p>A $t_{1/2}$; $n(I^-)_{t_{1/2}} = n(I^-)_0 - n(I^-)_{\text{réagi à } t_{1/2}}$</p> $\frac{n(I^-)_{\text{réagi à } t_{1/2}}}{2} = \frac{n(I_2)_{\text{formé à } t_{1/2}}}{1} = \frac{n(I_2)_\infty}{1}$ <p>Alors, $n(I^-)_{\text{réagi à } t_{1/2}} = n(I_2)_\infty$</p> <p>$n(I^-)_{t_{1/2}} = n(I^-)_0 - n(I_2)_\infty$, divisons par le volume totale de la solution, on trouve :</p> $[I^-]_{t_{1/2}} = [I^-]_0 - [I_2]_\infty$	0.75
2.1.	<p>The graph plots $[I^-] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ on the y-axis (ranging from 0 to 440) against time $t (\text{min})$ on the x-axis (ranging from 0 to 85). The curve starts at (0, 400) and decays towards a horizontal asymptote at $[I^-] = 200$. A vertical line is drawn at $t = 9.5$ min, labeled $t_{1/2}$, which intersects the curve at $[I^-] = 200$.</p>	1
2.2.	<p>Comme la réaction de l'ion iodure avec l'ion peroxydisulfate est totale et comme la concentration des ions iodure diminue au cours du temps pour atteindre une valeur constante différente que zéro alors I^- est en excès.</p>	0.25 0.5
2.3.	<p>$S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant ; alors $n(S_2O_8^{2-})_0 = n(I_2)_\infty = 0,2 \times 100 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$</p> $[I_2]_\infty = \frac{n(I^-)_\infty}{V_t} = \frac{2 \times 10^{-2}}{200 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol}, L^{-1}$	0.25 0.5
2.4.	<p>On utilise la réaction : $[I^-]_{t_{1/2}} = [I^-]_0 - [I_2]_\infty$; $[I^-]_{t_{1/2}} = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ mol}, L^{-1}$</p>	0.5
2.5.	<p>Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration maximale de I_2 soit formée. D'où $[I_2]_{t_{1/2}} = \frac{0,3}{2} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>A partir de la courbe ; $t_{1/2} = 9,5 \text{ min}$</p>	0.75
3.	<p>Le catalyseur est un facteur cinétique, son utilisation qui augmente la vitesse de la réaction sans affecter la concentration maximale de diiode, alors $[I_2]_\infty$ (avec catalyseur) = $100 \times 10^{-3} \text{ mol}, L^{-1}$.</p> <p>D'autre part, à chaque instant t on a : $[I_2] \text{ dans } g(t) > [I_2] \text{ dans } f(t)$, alors le $t_{1/2}$ dans $g(t)$ doit être plus petit que celui 9.5 min, la courbe b.</p>	1

Exercice 5 :

Etude d'une base faible

Partie	Réponse	Note
1	$\% \text{NH}_3 = \frac{m \text{ soluté}}{m \text{ solution}} \times 100.$ $= \frac{n \times M}{d \times V \text{ solution}} \times 100 \text{ alors, } \% = \frac{C_o \times M}{\rho} \times 100.$ $C_o = \frac{\% \times \rho}{M \times 100} = \frac{5,25 \times 976}{17 \times 100} = 3 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.1	<p>Une base est forte si $\text{pH} > 14 + \log C_b$ Or, $14 + \log C_b = 14 + \log 6 \cdot 10^{-2} = 12,77 > 10,99$; NH_3 est une base faible</p>	0.75
2.2	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$	0.5
2.3	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$ <p>A t_0 6×10^{-2} solvant 0 0 At $t \rightleftharpoons$ $6 \times 10^{-2} - x$ x x</p> $K' = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}, \quad K' = \frac{x^2}{6 \times 10^{-2} - x}.$ <p>mais $x = [\text{HO}^-] = 10^{\text{pH} - 14} = 9,77 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $K' = \frac{(9,77 \times 10^{-4})^2}{6 \times 10^{-2}} = 1,59 \times 10^{-5}$ mais $K' = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}, \quad K_a = \frac{K_e}{K'} = \frac{10^{-14}}{1,59 \times 10^{-5}} = 6,28 \times 10^{-10}$ or $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(6 \times 10^{-2} - 10^{\text{pH} - 14})(10^{-\text{pH}})}{10^{\text{pH} - 14}}$; $[\text{NH}_4^+]$ est négligeable devant la concentration C_b. $K_a = \frac{(6 \times 10^{-2})(10^{-10,99})}{10^{10,99 - 14}} = 6,28 \times 10^{-10}$ $\text{p}K_a = -\log K_a = 9,2$</p>	1 0.25
2.4	La dilution 100 fois d'une solution de base faible diminue son pH diminue moins de deux unités , alors $\text{pH} = 9.95$ (a)	1
LS	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
3.1	$K_R = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{9.2}$ $K_R > 10^4$, alors la réaction est totale. $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.75
3.3	Pour $V_a < 15 \text{ mL}$ et $C_a = C_b$, donc l'ion H_3O^+ est le réactif limitant et NH_3 est en excès donc le pH diminue pour une valeur moins que 10,99 mais plus grand que 7 : alors $5,4 < \text{pH} < 10.99$	0.75
GS	$\alpha = \frac{n(\text{NH}_3)_{\text{réagit}}}{n(\text{NH}_3)_{\text{initial}}}$ $n\text{NH}_3_{\text{réagit}} = n(\text{OH}^-), \alpha = \frac{n(\text{OH}^-)}{n(\text{NH}_3)_{\text{initial}}}$, pour même volume , alors : $\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C_1}; [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - 14}$ $\alpha = \frac{10^{\text{pH} - 14}}{C}$	0.75
3.2.1.	Pour $C_b = 6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 10.99$, $\alpha = 0.016$ Pour $C_b = 6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{pH} = 9.95$, $\alpha = 0.149$	0.75
3.2.2	$C_b' < C_b$ et $\alpha' > \alpha$, alors : quand la solution de NH_3 est diluée, la valeur de α doit être augmentée. (la dilution favorise la conversion de l'ammoniac avec l'eau)	
3.3	A partir du graphe, quand la valeur de K_a augmente la valeur de α diminue , mais α et pH sont reliés par la relation $\alpha = \frac{[\text{OH}^-]}{C} = \frac{10^{\text{pH} - 14}}{C}$, en partant de la même concentration donc pH varie et les deux solutions B_1 et B_2 ont différent pH .	0.5