

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

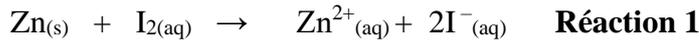
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les 3 exercices suivants.

Exercice 1 (7 points)

Cinétique de la réduction du diiode par le zinc

Le métal zinc (Zn) réagit avec le diiode (I_2) en solution aqueuse selon une réaction totale et lente dont l'équation est la suivante :



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

Donnée : Masse molaire du Zn : $M(Zn) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Étude préliminaire

À un instant $t = 0$, un volume $V = 280,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode (I_2) de concentration molaire $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est introduit dans un bécher contenant une masse $m = 346 \text{ mg}$ du métal zinc pur.

La **Réaction 1** est réalisée à une température constante **T**.

1.1. Déterminer le réactif limitant.

1.2. Établir la relation entre la concentration du diiode à un instant t , $[I_2]_t$, et la concentration des ions Zn^{2+} , $[Zn^{2+}]_t$, au même instant t .

1.3. Montrer que la concentration des ions Zn^{2+} à la fin de la réaction est $[Zn^{2+}]_{\infty} = 18,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Étude cinétique

Le **Document-1** représente les valeurs des concentrations des ions Zn^{2+} , $[Zn^{2+}]$, obtenues à différents instants.

t (s)	30	100	200	400	600	800	1000	1200
$[Zn^{2+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	2,4	7,9	10,5	13,8	15,8	17,4	17,9	18,4

Document-1

2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Zn^{2+} en fonction du temps : $[Zn^{2+}] = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 1200 \text{ s}]$.

Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 100 s en abscisses

1 cm pour $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.

2.2. Préciser, graphiquement, la variation de la vitesse de formation des ions Zn^{2+} au cours du temps.

2.3. Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

2.4. On reprend l'étude cinétique réalisée, ci-haut, avec une seule modification : une température $T' > T$. Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions Zn^{2+} en fonction du temps à la température T' : $[Zn^{2+}] = g(t)$. Justifier.

Exercice 2 (6 points)

L'hydroxyde de sodium

La solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) est incolore et inodore et peut réagir violemment avec les acides forts et l'eau.

L'hydroxyde de sodium est couramment utilisé pour déboucher des canalisations.

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement de l'hydroxyde de sodium dans l'eau puis de déterminer sa concentration dans une solution commerciale d'un déboucheur.

Données :

- Masse molaire de l'hydroxyde de sodium : $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$.
- La masse volumique de la solution commerciale d'un déboucheur : $\rho = 2,13 \text{ g.mL}^{-1}$.
- L'étude est réalisée à une température $T = 25^\circ\text{C}$.
- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

1. Comportement de l'hydroxyde de sodium dans l'eau

Une masse $m = 0,40 \text{ g}$ d'hydroxyde de sodium solide est dissoute dans de l'eau distillée afin de préparer un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium.

Le pH de la solution (S) obtenue est : $\text{pH} = 12$.

- 1.1. Vérifier que la concentration molaire de la solution (S) est $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 1.2. Calculer la concentration en ions hydronium, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, dans la solution (S).
- 1.3. En déduire la concentration en ions hydroxyde, $[\text{HO}^-]$, dans cette solution.
- 1.4. Justifier la proposition suivante : « L'hydroxyde de sodium est une base forte ».

2. Dilution d'une solution commerciale d'un déboucheur

Une solution commerciale d'un déboucheur notée (S_o) est très concentrée. Une solution (S') d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) est préparée en diluant 500 fois la solution commerciale (S_o). Choisir, à partir du **Document-1**, le lot de verrerie le plus précis pour la préparation de la solution (S').

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL
Éprouvette graduée de 10 mL	Pipette jaugée de 2 mL	Pipette jaugée de 2 mL
Fiolle jaugée de 500 mL	Fiolle jaugée de 1 L	Fiolle jaugée de 500 mL

Document-1

3. Dosage pH-métrique de la solution (S')

Un volume $V_b = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S') est introduit dans un bécher puis de l'eau distillée est ajoutée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. Un dosage pH-métrique est réalisé en versant progressivement dans le bécher une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration molaire $C_a = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de la solution acide nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{aE} = 21,3 \text{ mL}$.

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 3.2. Préciser, en se basant sur les espèces chimiques présentes en solution, si l'addition de l'eau pour bien immerger l'électrode du pH-mètre affecte le pH à l'équivalence pH_E .
- 3.3. Déterminer la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution (S').
- 3.4. Déduire la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution commerciale (S_o) du déboucheur.
- 3.5. Choisir la valeur qui correspond au pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans la solution commerciale (S_o) du déboucheur. Justifier.
 - a) 20%
 - b) 50%
 - c) 35%

Exercice 3 (7 points)

Ester éthylique de l'acide isobutyrique

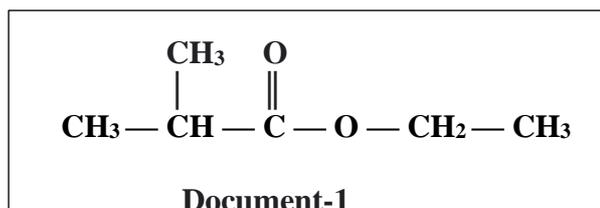
L'ester éthylique de l'acide isobutyrique est un composé au goût sucré. Il est préparé par une réaction d'estérification entre un acide (A) et un alcool (B).

En dehors du corps humain, il a été détecté dans plusieurs aliments différents, comme les pommes, les figues ...

Le but de cet exercice est d'identifier l'acide (A) et l'alcool (B) et d'étudier l'effet de certains facteurs sur le rendement de la réaction d'estérification.

1. Etude de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique

La formule semi-développée de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique est donnée dans le **Document-1**:



- 1.1. Recopier la formule semi-développée de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique du **Document-1** et encercler son groupe fonctionnel.
- 1.2. Donner le nom systématique de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique.
- 1.3. L'ester éthylique de l'acide isobutyrique est obtenu à partir de la réaction entre l'acide carboxylique (A) et l'alcool (B). Identifier l'acide (A) et l'alcool (B).

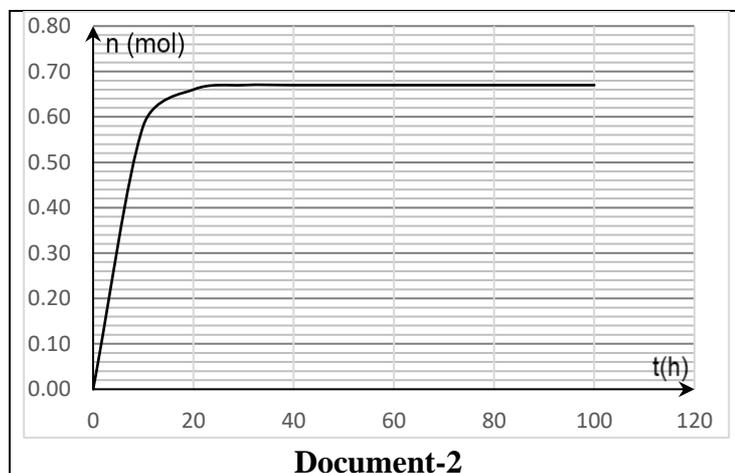
2. Synthèse de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique

L'ester éthylique de l'acide isobutyrique peut être préparé à partir d'acide carboxylique (A) et d'alcool (B) selon l'équation suivante :



Un mélange équimolaire (M) contenant 1,0 mol d'acide carboxylique (A) et 1,0 mol d'alcool (B) est chauffé à reflux pendant plusieurs heures en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur.

Le **Document-2** représente l'évolution du nombre de moles de l'ester formé au cours du temps .

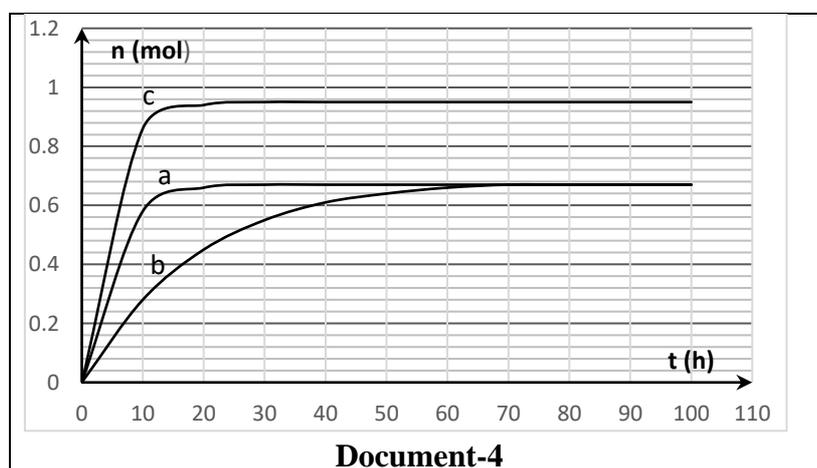


- 2.1. Donner l'importance du chauffage du mélange réactionnel.
- 2.2. Justifier, en se basant sur le **Document-2**, que le système a atteint l'état d'équilibre.
- 2.3. Déterminer le rendement de cette réaction de synthèse.
- 2.4. On prépare d'autres mélanges réactionnels décrits dans le tableau du **Document-3**.

Mélange réactionnel	Nombre de moles de (A)	Nombre de moles de (B)	Catalyseur	La courbe correspondante
M	1,0 mol	1,0 mol	H ₂ SO ₄	a
M'	1,0 mol	1,0 mol		b
M''	1,0 mol	5,0 mol	H ₂ SO ₄	c

Document-3

Le **Document-4** représente les courbes qui correspondent à l'évolution de la variation de n (ester) en fonction du temps dans chaque mélange.



En se référant au **Document-3** et au **Document-4** :

- 2.4.1. Dédire l'effet de l'utilisation d'un catalyseur sur l'état d'équilibre.
- 2.4.2. Proposer un moyen pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification. Justifier.

Exercice 1 (7 points)

Cinétique de la réduction du diiode par le zinc

Partie de la Q	Réponse attendue	Note
1.1.	$R(I_2) = \frac{n(I_2)_{initial}}{1} = \frac{c \times V}{1} = \frac{2.10^{-2} \times 280 \times 10^{-3}}{1} = 5,6 \cdot 10^{-3}.$ $R(Zn) = \frac{n(Zn)_{initial}}{1} = \frac{m}{M} = \frac{346 \times 10^{-3}}{65,4} = 5,29 \cdot 10^{-3}.$ <p>$R(I_2) > R(Zn)$. Donc , Zn est le réactif limitant.</p>	1
1.2.	<p>$n(I_2)$ restant au temps $t = n(I_2)_{initial} - n(I_2)_{réagi}$ A chaque instant, $n(I_2)_{réagi} = n(Zn^{2+})_{formé}$ $n(I_2)$ restant au temps $t = n(I_2)_{initial} - n(Zn^{2+})_{formé}$ au temps t Divisons par $V_{solution}$: $[I_2]_t = [I_2]_o - [Zn^{2+}]_t$</p>	1
1.3.	<p>$n(Zn)_o = n(Zn^{2+})_{\infty} = 5,29 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$ $[Zn^{2+}] = \frac{n(Zn^{2+})_{\infty}}{V_{solution}} = \frac{5,29 \cdot 10^{-3}}{280 \cdot 10^{-3}} = 18,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$</p>	0,75
2.1.		1
2.2.	<p>Graphiquement, la vitesse instantanée correspond à la pente de la tangente à la courbe $[Zn^{2+}] = f(t)$ au temps t. La pente de la tangente à la courbe à l'instant $t_1 >$ La pente de la tangente à la courbe à l'instant t_2 (tracée sur la courbe). D'où la vitesse instantanée à l'instant $t_1 >$ la vitesse instantanée à l'instant t_2 donc la vitesse instantanée décroît avec le temps.</p>	1
2.3.	<p>Le temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) est le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité maximale du produit soit formée. À $t_{1/2}$: $[Zn^{2+}] = \frac{[Zn^{2+}]_{\infty}}{2} = \frac{18,9 \times 10^{-3}}{2} = 9,45 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$</p>	1

	Graphiquement $t_{1/2} = 150$ s.	
2.4.	La température est un facteur cinétique. Quand la température augmente la vitesse de la réaction augmente.	1,25
Partie de la Q	À chaque instant, la vitesse à $T' > T$. A chaque instant $[Zn^{2+}]_{T'} > [Zn^{2+}]_T$. La courbe $[Zn^{2+}] = g(t)$ est au-dessus de la courbe $[Zn^{2+}] = f(t)$.	Note

Exercice 2 (6 points)

L'hydroxyde de sodium

Partie de la Q	Réponse attendue	Note
1.1.	$C = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{\text{solution}}} = \frac{m}{M \times V} = \frac{0,4}{40 \times 1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.2.	$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+];$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.3.	$K_e = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+];$ $[\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.4.	Comme $[\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = C$, donc la base NaOH est une base forte.	0,5
2.	La dilution conserve le nombre de mol de soluté. d'où $\frac{V}{V_0} =$ facteur de dilution = 500. Pour une fiole jaugée de capacité $V = 1$ L, $\frac{1}{500} = 2$ mL . Ce volume peut être prélevé par une pipette jaugée de 2 mL. Le lot 2 est le lot le plus approprié pour réaliser cette dilution.	0,75
3.1.	L'équation de la réaction de dosage est: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	0,5
3.2.	A l'équivalence, les espèces chimiques présentes en solution sont: Na^+ , H_2O et Cl^- . Na^+ et Cl^- sont des ions indifférents et H_2O est une espèce chimique neutre donc l'ajout de l'eau ne modifie pas le pH_E ($\text{pH}_E = 7$).	0,75
3.3.	À l'équivalence : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté pour atteindre l'équivalence}} = n(\text{HO}^-)_{\text{introduit dans le becher}}$ $C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b$ $C_b = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 21,3}{10} = 0,053 \text{ mol.L}^{-1}$	0,75
3.4.	$C_o = 500 \times C' = 500 \times 0,053 = 26,625 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
3.5.	$\% m = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} \times 100 = \frac{n \times M}{\rho \times V} \times 100 = \frac{C_o \times M}{\rho} \times 100$ $= \frac{26,625 \times 40}{2,13 \times 10^3} \times 100 = 50 \%$ C'est le choix b	0,75

Exercice 3 (7 points)

Ester éthylique de l'acide isobutyrique

1.1.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} $	0,5
1.2.	2-méthylpropanoate d'éthyle.	0,75
1.3.	<p>(A) :</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \end{array} $ <p style="text-align: right;">Acide -2-méthylpropanoïque</p> <p>(B) :</p> $ \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} $ <p style="text-align: right;">Éthanol</p>	1,5
2.1.	Le chauffage permet d'augmenter la vitesse de la réaction lente d'estérification.	0,5
2.2.	L'estérification est une réaction réversible. D'après le Document-2 , à partir de $t = 20$ heures, n (ester) reste constante = 0,66 mol. D'où le système atteint l'équilibre.	0,5
2.3.	<p>À partir du Document-2: n (ester) formé = 0,66 mol. Le mélange réactionnel initial est équimolaire ($R_A = R_B = 1$) n (ester) théorique = $n(A)_0 = n(B)_0 = 1,0$ mol Rendement = $\frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{0,66}{1} \times 100 = 66\%$</p>	1
2.4.1.	<p>En comparant les mélanges M et M', on remarque que: les nombre de mol initiaux des 2 réactifs sont les mêmes dans les 2 mélanges. Au mélange M est ajouté un catalyseur (H_2SO_4). En se référant au Document-4, la vitesse de la réaction à un instant t (courbe a) est plus grande que la vitesse de la réaction à un instant t (courbe b). Les 2 systèmes ont atteint le même état d'équilibre mais le mélange M atteint l'équilibre plus rapidement. Donc l'ajout d'un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'estérification et d'atteindre Le même état d'équilibre plus rapidement.</p>	1,25
2.4.2.	<p>En se référant aux Documents 3 et 4, et en comparant les mélanges M et M'', on remarque que n ester obtenu à l'équilibre d'après la courbe c correspondant au mélange (M'') est plus grand que n ester obtenu à l'équilibre d'après la courbe a correspondant au mélange (M) ($0,96 \text{ mol} > 0,66$) donc le rendement de la réaction a augmenté. Donc pour augmenter le rendement d'une réaction d'estérification, on peut utiliser initialement un mélange réactionnel non stœchiométrique (ici non équimolaire).</p>	1