

الاسم:
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعة ونصف

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)

Etude cinétique

En milieu acide, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réagit lentement et totalement avec les ions iodure (I^-). L'équation de cette réaction est la suivante :



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

1. Etude préliminaire

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer, à température constante T :

- Un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+ + \text{I}^-$) de concentration molaire $C_1 = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

- Un volume $V_2 = 18,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide sulfurique (**en excès**).

A l'instant $t = 0$, un volume $V = 2,0 \text{ mL}$ d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de concentration $C = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ est ajoutée dans l'erlenmeyer. Le nombre de moles de diiode formé à différents instants t est déterminé par une méthode appropriée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau du **Document-1**.

t (min)	0	4	8	12	16	20	24
$n(\text{I}_2) \times 10^{-5} \text{ mol}$	0	8	12	14	15,2	16	16,6

Document-1

1.1. Montrer que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est le réactif limitant.

1.2. Préciser si l'instant $t = 24 \text{ min}$ représente la fin de la réaction.

2. Etude cinétique

2.1. Tracer la courbe qui représente la variation du nombre de moles de diiode I_2 formé en fonction du temps, $n(\text{I}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 24 \text{ min}]$,

Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 2 min ;
en ordonnées : 1 cm pour $2 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

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

2.3. La vitesse de formation de diiode diminue au cours du temps.

2.3.1. Justifier cette proposition en se référant à la courbe $n(\text{I}_2) = f(t)$.

2.3.2. Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.

2.4. La vitesse instantanée de formation de diiode à un instant t est notée $v(\text{I}_2)_t$. Choisir la relation qui correspond à la vitesse de disparition des ions iodure I^- , $v(\text{I}^-)_t$, au même instant t.

a- $v(\text{I}^-)_t = v(\text{I}_2)_t$ b- $v(\text{I}^-)_t = \frac{v(\text{I}_2)_t}{2}$ c- $v(\text{I}^-)_t = 2 v(\text{I}_2)_t$

2.5. La même étude ci-dessus est répétée mais avec une seule modification, la solution d'iodure de potassium est remplacée par une solution de concentration $C' > C_1$. Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe $n(\text{I}_2) = g(t)$. Justifier.

Exercice 2 (6 points)

Soude caustique

La soude caustique 30% est une solution commerciale d'hydroxyde de sodium. Elle est utilisée pour éliminer les déchets organiques. Le but de cet exercice est de déterminer le pourcentage massique de NaOH dans cette solution commerciale.

Données :

- Masse molaire de NaOH : $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de la solution commerciale : $\rho = 1,34 \text{ g.mL}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à 25°C
- Le produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

1- Etude préliminaire

L'hydroxyde de sodium NaOH est une **base forte**.

Le pH d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration C est égal à 10,4.

Choisir, en justifiant, la valeur de la concentration des ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ dans cette solution.

- a- $[\text{HO}^-] = 3,98 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ b- $[\text{HO}^-] = 2,51 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ c- $[\text{HO}^-] = 3,98 \times 10^3 \text{ mol.L}^{-1}$

2- Dilution de la solution commerciale

La solution commerciale notée (S_0) est très concentrée. Une solution notée (S_1) de concentration molaire C_1 est préparée en diluant 125 fois la solution commerciale (S_0).

Choisir, du **Document-1**, l'ensemble convenable pour préparer la solution (S_1). Justifier

Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 5 mL Fiole jaugée de 1000 mL	Bécher de 100 mL Pipette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL

Document-1

3- Dosage pH-métrique de la solution (S_1)

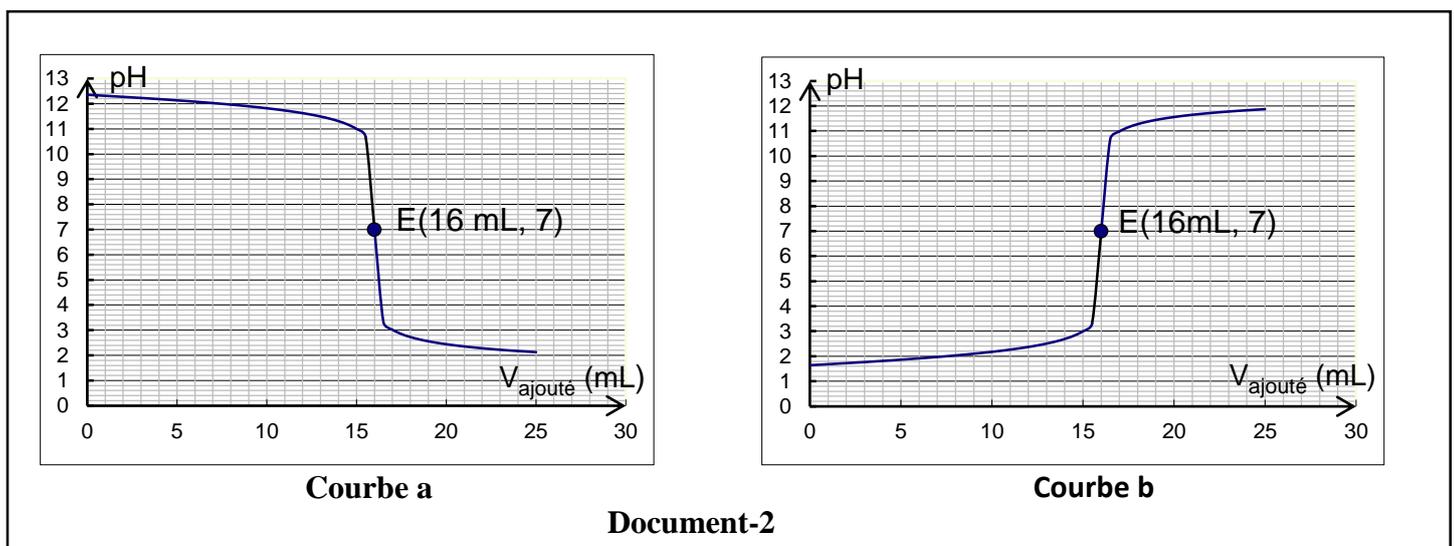
On introduit un volume $V_{(S_1)} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S_1) dans un bécher et on y ajoute de l'eau distillée afin de bien immerger l'électrode du pH-mètre. On réalise ensuite un dosage pH-métrique, en ajoutant progressivement dans le bécher une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+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

3.1. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

3.2. Choisir, de la liste ci-dessous, deux caractéristiques de la réaction de dosage :

Réversible Totale Rapide Lente Unique

3.3. Préciser, parmi les deux courbes du **Document-2**, celle qui représente la variation du pH de la solution dans le bécher en fonction du volume d'acide ajouté par le dosage réalisé ci-dessus.



3.4. Justifier, en se basant sur les espèces présentes dans la solution, que le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E = 7$.

3.5. Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution (S_1) en hydroxyde de sodium.

3.6. Montrer que la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution commerciale est $C_0 = 10,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.7. Déterminer le pourcentage massique en NaOH dans la solution commerciale.

Exercice 3 (7 points)

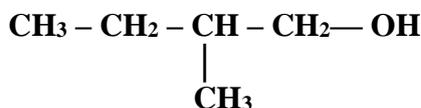
Réaction d'estérification

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits et les légumes. Ils sont obtenus par extraction ou par synthèse.

Le but de cet exercice est d'identifier un ester (E) à odeur fruitée et d'étudier sa réaction de synthèse.

1. Etude de la structure d'un alcool (A)

La formule semi-développée d'un alcool (A) est donnée ci-dessous :



- 1.1. Recopier la formule de l'alcool (A), encadrer et nommer son groupe fonctionnel.
 - 1.2. Donner le nom systématique de l'alcool (A).
 - 1.3. Justifier les affirmations suivantes :
 - 1.3.1. L'alcool (A) est un alcool primaire.
 - 1.3.2. La molécule de l'alcool (A) est chirale.
 - 1.4. Représenter, selon Cram, les deux énantiomères de la molécule de l'alcool (A).
- #### 2. Synthèse de l'ester (E)

L'ester (E) est un composé au goût sucré. Au laboratoire, il peut être préparé à partir de l'acide éthanoïque et de l'alcool (A) selon la réaction d'équation suivante :



- 2.1. Donner la formule semi-développée de l'acide éthanoïque.
- 2.2. Choisir, parmi les 2 formules semi-développées A et B du **Document-1**, celle qui correspond à l'ester (E).

Formule semi-développée A	Formule semi-développée B
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Document-1	

- 2.3. Donner le nom systématique de l'ester (E).
- 2.4. On chauffe à reflux un mélange formé de 0,1 mol d'acide éthanoïque, 0,2 mol d'alcool (A) et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.
A l'équilibre, la masse de l'ester obtenu est 11,05 g.

- Pour un mélange initial équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement de la réaction d'estérification à l'équilibre est 67%.
- Masse molaire de l'ester (E) est : $M = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Document-2

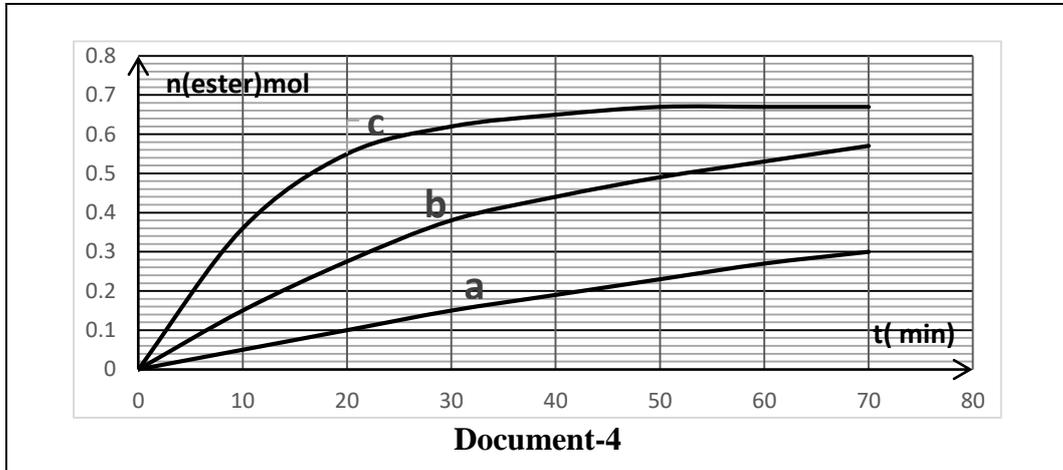
- 2.4.1. Déterminer le rendement de la réaction de synthèse de l'ester (E) à l'équilibre.
- 2.4.2. Dédire l'importance d'utiliser un mélange initial non-équimolaire de réactifs sur la réaction de synthèse de l'ester (E).

3. Facteurs influant sur la vitesse de la réaction d'estérification.

Pour étudier l'influence de la température et du catalyseur sur la réaction d'estérification, on réalise les trois mélanges réactionnels représentés dans le tableau du **Document-3**.

Mélange réactionnel	Nombre de moles d'acide éthanoïque	Nombre de moles d'alcool (A)	Température	Catalyseur	Courbe correspondante dans le Document-4
M	1,0 mol	1,0 mol	20°C		a
M ₁	1,0 mol	1,0 mol	70°C		b
M ₂	1,0 mol	1,0 mol	20°C	H ₂ SO ₄	c

Document-3



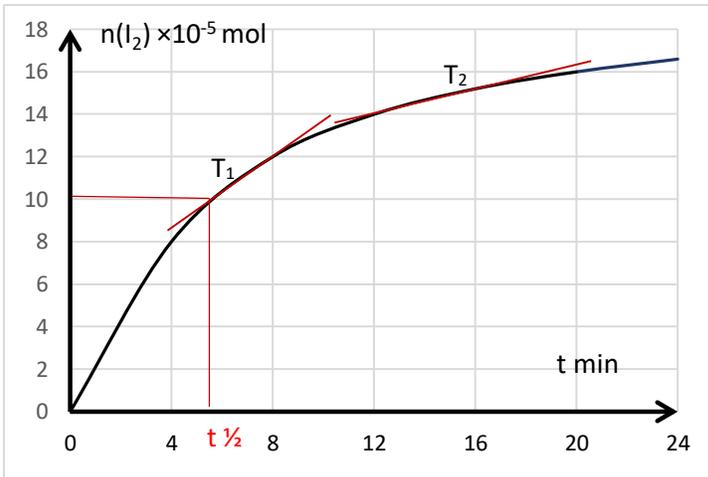
Document-4

En se référant au tableau du **Document-3** et au graphe du **Document-4**, déduire l'influence sur la vitesse de la réaction d'estérification :

- 3.1. De l'augmentation de la température du milieu réactionnel.
- 3.2. De l'utilisation d'un catalyseur.

الكيمياء
معياري اساس التصحيح

Exercice 1: (7 points)

Partie	Réponse	Note
1.1	$n(I^-) = C_1 \times V_1 = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $n(H_2O_2) = C \times V = 0.1 \times 2 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $R.R(I^-) = \frac{n I^-}{2} = 5 \times 10^{-4}$ $R.R(H_2O_2) = \frac{H_2O_2}{1} = 2 \times 10^{-4}$, $R H_2O_2 < R I^-$, alors H_2O_2 est le réactif limitant .	1
1.2	Selon R.S: $\frac{n_{\infty}(I_2)}{1} = \frac{n_0(H_2O_2)}{1}$, or $n(I_2)_{\infty} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ $= 20 \times 10^{-5} \text{ mol}$ $n(I_2)_{24} = 16.6 \times 10^{-5} \text{ mol} < n(I_2)_{\infty} = 20 \times 10^{-5} \text{ mol}$ Alors le temps $t = 24 \text{ min}$ ne représente pas la fin de la réaction.	1
2.1		1
2.2	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la quantité maximale de diiode se produit. $n(I_2)_{t \frac{1}{2}} = \frac{n_{\infty}(I_2)}{2} = 10 \times 10^{-5} \text{ mol}$, Graphiquement $t \frac{1}{2} = 5.6 \text{ min}$	1
2.3.1	La vitesse instantanée de formation de diiode au temps t est égale à la pente de la tangente à la courbe $n(I_2) = f(t)$ à l'instant t , Graphiquement : La pente de la tangente $T_1 >$ la pente de la tangente T_2 alors la vitesse de formation de I_2 diminue progressivement au cours du temps.	1
2.3.2	Le facteur cinétique responsable de la variation de cette vitesse est la concentration des réactifs (H_2O_2 , I^- et H_3O^+)	0.5
2.4	$v(I^-)_t = 2 v(I_2)_t$	0.5

2.5		1
<p>La concentration de I^- est un facteur cinétique, l'augmentation de cette concentration va augmenter la vitesse de formation de diiode I_2. A chaque instant t, $n(I_2)$ f deuxième expérience $>$ $n(I_2)$ f première expérience.</p> <p>Pour cela la courbe $n(I_2) = g(t)$ est au-dessus de la courbe $n(I_2) = f(t)$. Mais elles tendent à la même limite car la quantité du réactif limitant reste la même.</p>		

Exercice 2 (6 points)

Partie	réponse	Note
1	La bonne réponse est b. $[HO^-] = \frac{Ke}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-pH}} = 2.51 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
2	Lors d'une dilution la quantité de matière du soluté se conserve : $C_0 \times V_0 = C_1 \times V_1$ $\frac{C_0}{C_1} = \frac{V_1}{V_0} = 125$. Si le volume de la fiole jaugée est de 500 mL, alors: $V_0 = \frac{500}{125} = 4 \text{ mL}$. Pour cela on utilise l'ensemble 2 (présence d'une pipette graduée)	1
3.1	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$.	0.5
3.2	La réaction du dosage est totale, rapide(unique)	0.5
3.3	Courbe a, car la base se trouve dans le bécher et le pH initial est basique supérieur à 7 et diminue en ajoutant progressivement une solution d'acide.	0.5
3.4	A l'équivalence : les espèces majoritaires présentes sont Na^+ et Cl^- indifférents et l'eau. L'eau est neutre alors le PH(E)=7	0.5
3.5	A l'équivalence : $n(HO^-)$ initial dans le $V_{S1} = n(H_3O^+)$ verse à l'équivalence par V_{aE} $C_{S1} \times V_{S1} = C_a \times V_{aE}$ $C_{S1} = \frac{0.05 \times 16}{10} = 0.08 \text{ mol.L}^{-1}$	1
3.6	$\frac{C_0}{C_{S1}} = 125$, alors $C_0 = 125 \times 0.08 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5

3.7	$\% \text{ en masse de NaOH} = \frac{m \text{ soluté}}{m \text{ solution}} \times 100.$ $= \frac{n \times M}{p \times V \text{ solution}} \times 100$ $= \frac{C_0 \times M}{p} \times 100.$ $= \frac{10 \times 40}{1340} \times 100 = 29.85 \%$	1
------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------

Exercice 3 (7 points)

Partie	Réponse	Note
1.1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ groupe hydroxyle	0.75
1.2	2-méthylbutan-1-ol	0.25
1.3.1	C'est un alcool primaire car le carbone fonctionnel est lié à un groupe alkyl	0.5
1.3.2	C'est une molécule chirale car elle possède un carbone asymétrique qui est lié à 4 groupes d'atomes différents (H, CH ₃ - CH ₂ -, CH ₃ - et -CH ₂ - OH)	0.5
1.4		0.75
2.1	La formule semi-développée de l'acide éthanoïque est CH ₃ -COOH	0.25
2.2	B	0.5
2.3	Ethanoate de 2-méthylbutyle	0.25
2.4.1	Si la réaction est totale, $R_{\text{acide éthanoïque}} = \frac{0.1}{1} < R_{\text{alcool}} = \frac{0.2}{1}$, D'après les RS: $n(\text{ester})/1 = n(\text{éthanoïque acide})/1$, $n(\text{ester}) = 0.1 \text{ mol}$ (théorique). $m(\text{ester})_{\text{théorique}} = 0.1 \times 130 = 13 \text{ g.}$ Rendement en % = $\frac{m(\text{ester})_{\text{expérimentale}}}{m(\text{ester})_{\text{théorique}}} = \frac{11.05}{13} \times 100 = 85 \%$	1.25
2.4.2	Le Rendement est de 85% pour un mélange non équimolaire supérieur à 67% ayant un mélange équimolaire, alors l'usage d'un mélange non équimolaire augmente un rendement de cette réaction de synthèse.	0.5
3.1	-Les mélanges M et M ₁ possèdent le même nombre de mole initial, la température de M ₁ est plus grande que celle de M. A chaque instant t la courbe b possède une pente supérieure à celle de la courbe a alors lorsque la température augmente la vitesse de formation de l'ester augmente.	0.75

3.2	- Les mélanges M_1 et M_2 possèdent le même nombre de mol initial, et la même température mais dans le mélange M_2 il y a un catalyseur. A chaque instant t la courbe c possède une pente supérieure à la courbe a alors en présence d'un catalyseur la vitesse de formation de l'ester augmente	0.75
------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------