

اسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: المدة: ساعتان

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte trois pages numérotées de 1 à 3.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.
Traiter les trois exercices suivants:

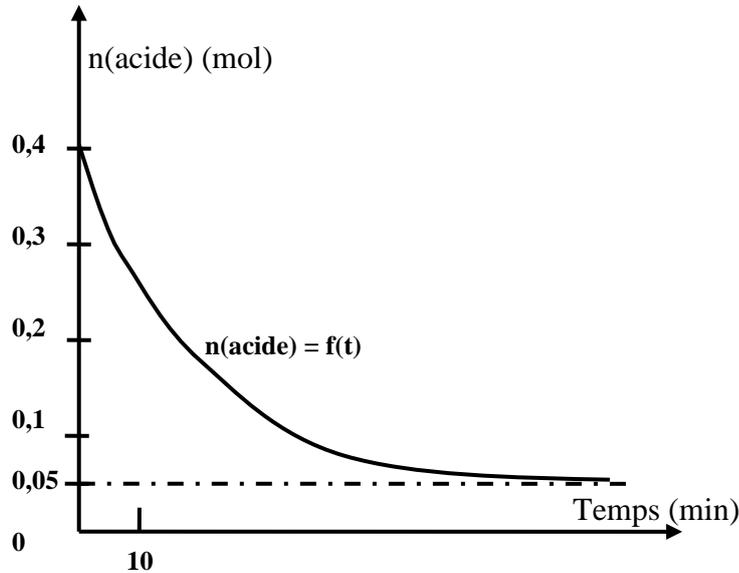
Premier exercice(6 points) Synthèse d'un ester

L'odeur et la saveur des poires sont dues à l'ester synthétisé à partir de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol. On désire synthétiser cet ester de poire et étudier l'effet de certains facteurs sur le progrès de la réaction de cette synthèse.

Donnée : Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{acide éthanoïque}) = 60$; $M(\text{propan-1-ol}) = 60$.

1- Détermination de la constante K_c de la réaction de cette synthèse

À une température T_1 , on mélange 24 g d'acide éthanoïque, 60 g de propan-1-ol et quelques mL d'acide sulfurique concentré. Une réaction a lieu et l'équilibre est atteint à cette température. La variation du nombre de moles de l'acide éthanoïque est déterminée par une méthode appropriée. La courbe $n(\text{acide}) = f(t)$ est représentée par le graphique suivant :



- 1.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de l'ester de poire et donner le nom systématique de cet ester.
- 1.2- Préciser l'effet de l'acide sulfurique sur la vitesse de la réaction d'une part et sur son rendement d'autre part.
- 1.3- Déterminer la valeur de K_c à T_1 pour cette réaction d'estérification en se basant sur les informations fournies au début de l'exercice et sur le graphe ci-dessus.

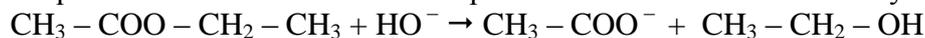
2- Effet de quelques facteurs sur le progrès de cette réaction de synthèse

- 2.1- L'expérience ci-dessus est répétée à une température $T_2 > T_1$ jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (**en utilisant les mêmes quantités initiales des réactifs**).
Recopier le graphe ci-dessus sur la feuille de réponses. Sur le même graphe, tracer, en justifiant, l'allure de la nouvelle courbe $n(\text{acide}) = g(t)$ à T_2 .

- 2.2- La même expérience est répétée en remplaçant l'acide éthanóique par son anhydride acide.
- 2.2.1-Écrire la formule semi-développée de l'anhydride acide.
- 2.2.2-Donner deux avantages de remplacer l'acide par son anhydride.
- 2.2.3-L'utilisation de l'anhydride acide exige l'utilisation d'une verrerie sèche. Pourquoi cette précaution devrait-elle être prise ?

Deuxième exercice (7 points) Saponification de l'éthanoate d'éthyle

On considère l'équation de la réaction lente de saponification de l'éthanoate d'éthyle :



À l'instant $t = 0$, on maintient à 25°C des béchers identiques, contenant chacun un volume $V = 10\text{ mL}$ d'un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium. À des différentes dates, on dose les ions HO^- restants dans chaque bécher par une solution S d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_S = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable. On note x (en mL) le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence dans chaque bécher.

Donnée :

- L'éthanoate d'éthyle et l'éthanol sont considérés neutres du point de vue acido-basique.
- $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

1- Étude du dosage

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 1.2- Préciser le caractère acido-basique du milieu dans le bécher à l'équivalence à $t > 0$.
- 1.3- Le dosage à $t = 0$ nécessite un volume $x = 50\text{ mL}$.
Déterminer la concentration initiale en ions HO^- .

2- Suivi cinétique de la formation de l'éthanol

- 2.1- Montrer que la quantité de matière de l'éthanol (en mol), peut s'exprimer, à l'instant t , par la relation : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (50 - x)10^{-5}$. (x est exprimé en mL).
- 2.2- Donner la valeur de x à $t = 0$ et calculer la valeur qui manque dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	4	9	14	24	37	53	83	143
x (mL)		44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) (10^{-2}\text{ mmol})$	0	5,9	11,4	16,3	22,1	27,1	31,5	36,4	

- 2.3- Tracer la courbe $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 143\text{ min}]$. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $4,0 \times 10^{-2}\text{ mmol}$ en ordonnées.
- 2.4- Déterminer le temps de demi- réaction.

3- Préparation d'une solution tampon

On considère le bécher où la réaction de saponification est terminée.

- 3.1- Indiquer les espèces chimiques présentes dans ce bécher.
- 3.2- On ajoute un volume V_S mL de la solution S d'acide chlorhydrique dans ce bécher.
- 3.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu. Calculer sa constante K_r .
- 3.2.2- Déterminer le volume V_S qu'il faut ajouter pour avoir une solution de $\text{pH} = 4,8$.

Troisième exercice (7 points) L'eau de Javel

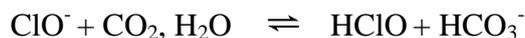
L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est le constituant actif de l'eau de Javel et la base conjuguée de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25°C.
- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
- $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Le dichlore est un gaz toxique peu soluble dans l'eau.

1- Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'ion hypochlorite et l'eau.
- 1.2- Déterminer le pH de la solution lorsque le degré de transformation de ClO^- dans cette réaction est 0,50.
- 1.3- Le dioxyde de carbone de l'air réagit avec l'ion hypochlorite selon l'équation suivante :



- 1.3.1- Déterminer la constante K_r de cette réaction.
- 1.3.2- Expliquer pourquoi l'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés.

2- Eau de Javel : danger !

Le pH d'un échantillon d'eau de Javel est amené à 2,0. Pour cette valeur de pH, une réaction a lieu selon l'équation suivante : $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

- 2.1- Identifier l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- dans l'eau de Javel de pH = 2.
- 2.2- Sur l'étiquette d'un détergent contenant de l'acide chlorhydrique, il est indiqué : "ne pas mélanger avec l'eau de Javel". Justifier cette indication.

3- Le traitement de l'eau de piscine par l'eau de Javel

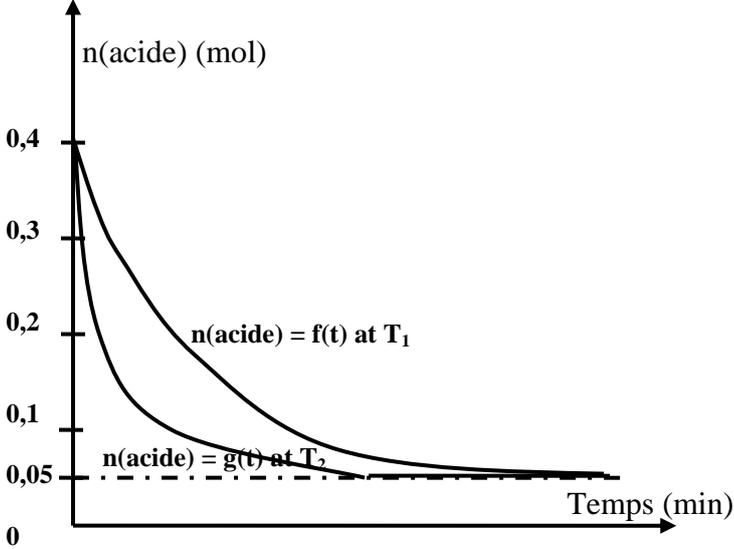
Dans la plupart des piscines, l'eau de Javel est ajoutée pour détruire les bactéries nuisibles par les ions hypochlorite.

- 3.1- Pour que la désinfection soit efficace, il faut maintenir le pH de l'eau entre 7,0 et 7,6. Montrer qu'aucune des deux espèces, ClO^- et HClO , n'est prédominante dans l'eau de piscine dans l'intervalle de pH recommandé.
- 3.2- Pour que l'eau de piscine ne présente pas de danger, il faut que la concentration en masse de l'élément chlore (sous ses deux formes HClO et ClO^-) soit comprise entre 1 et 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentration des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans l'eau d'une piscine est $2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérifier que l'eau de cette piscine a une concentration acceptable de l'élément chlore, sachant que le pH de cette eau est 7,3.

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

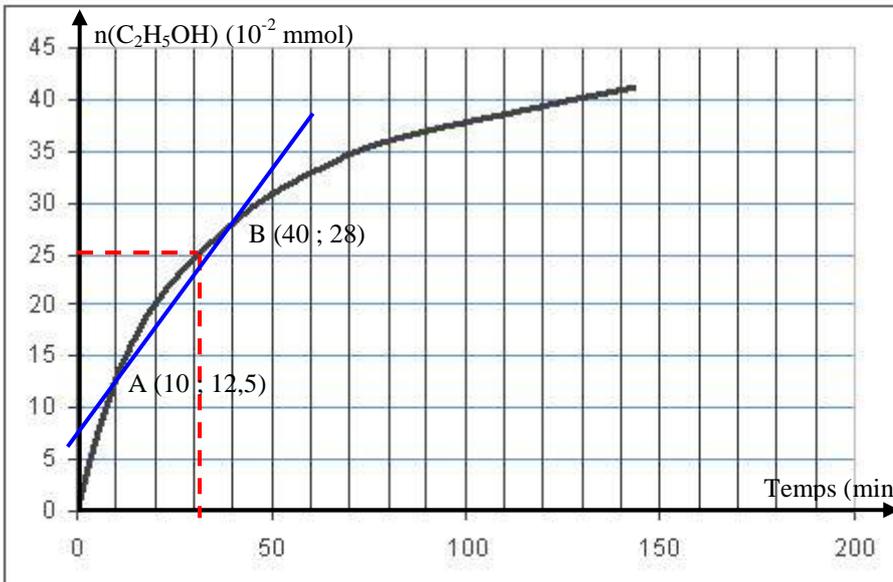
مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (6 points)
Synthèse d'un ester

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	- L'équation est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de l'ester est l'éthanoate de propyle.</p>	1.25
1.2	L'acide sulfurique est un catalyseur, il fait accélérer la réaction (rôle cinétique). Il est sans effet sur le rendement de cette réaction.	0.5
1.3	La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante : $K_c = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Acide}][\text{Alcool}]}$ <p>À $t = 0$, $n(\text{acide}) = \frac{m}{M} = \frac{24}{60} = 0,4 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool}) = \frac{60}{60} = 1 \text{ mol}$.</p> <p>À l'équilibre, $n(\text{acide})_{\text{restant}} = 0,05 \text{ mol}$ (valeur tirée de la courbe), $n(\text{ester})_{\text{formé}} = n(\text{eau})_{\text{formé}} = 0,4 - 0,05 = 0,35 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool})_{\text{restant}} = 1 - 0,35 = 0,65 \text{ mol}$.</p> $K_c = \frac{\frac{0,35}{V} \times \frac{0,35}{V}}{\frac{0,05}{V} \times \frac{0,65}{V}} = 3,77$	1.5
2.1	La courbe :  <p>L'élévation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction, mais n'affecte pas son rendement puisque cette réaction est athermique. À tout instant t de l'évolution du système n de l'acide restant à T_2 est inférieur que n de l'acide restant à T_1.</p>	1.5
2.2.1	La formule de l'anhydride éthanoïque est :	0.25

	$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$	
2.2.2	La réaction sera complète et plus rapide.	0.5
2.2.3	L'anhydride acide est un réactif qui réagit avec de l'eau selon une réaction exothermique et se transforme en acide éthanoïque.	0.5

Deuxième exercice (7 points)
Saponification

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	0.5
1.2	Les espèces chimiques à l'équivalence sont : Na^+ , Cl^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et CH_3COO^- . Les trois premiers sont indifférents du point de vue acido-basique, l'ion CH_3COO^- est une base, elle rend le milieu basique.	1
1.3	À l'équivalence les réactifs réagissent totalement : $n_{(\text{acide versé})} = n_{(\text{base dosée})}$ $C_b V_b = C_S V_{sE}$, on tire $C_b = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 50}{10} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.	0.5
2.1	$n_{(\text{HO}^- \text{ réagissant})} = n_{(\text{éthanol formé})}$ $n_{(\text{HO}^- \text{ réagissant})} = n_{(\text{HO}^-) \text{ initial}} - n_{(\text{HO}^-) t} = 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} - 10^{-2} \times x \times 10^{-3}$ $n_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = (50 - x) 10^{-5}$.	0,5
2.2	La valeur de x à $t = 0$ est 50 mL et la valeur manquante est : $(50 - 8,9) \times 10^{-2} = 41,1 \times 10^{-2} \text{ mmol}$.	0.5
2.3	Tracé de la courbe $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = f(t)$: 	1
2.4	Le temps de demi-réaction correspond à : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{\text{final}} / 2 = 0,25 \text{ mmol}$. On détermine graphiquement : $t_{1/2} = 32 \text{ min}$.	0.5
3.1	Les espèces chimiques qui se trouvent dans ce bécher, en plus de l'eau, sont : Na^+ , CH_3COO^- et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.	0.5
3.2.1	L'équation de la réaction est :	1

	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ $K_r = =10^{4,8-0} =10^{4,8}$	
3.2.2	<p>D'après la relation :</p> $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$; on tire $\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0$; et $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1$ <p>n_{base} dans le bécher avant l'ajout de l'acide = 5×10^{-4} mol. La réaction étant totale la moitié de la base CH_3COO^- se transforme en acide CH_3COOH. Le nombre de mol H_3O^+ qu'il faut ajouter est : $2,5 \times 10^{-4}$ mol ce qui correspond à un volume $V_S = 25$ mL.</p>	1

Troisième exercice (7 points)

Eau de Javel

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de cette réaction est : $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$	0.5
1.2	<p>On a $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$</p> <p>Pour $\alpha = 0,50$, la moitié de la quantité introduite de ClO^- est transformée en HClO; on aura : $[\text{ClO}^-] = [\text{HClO}]$, d'où : $\log \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 0$</p> <p>et $\text{pH} = \text{pK}_{a1} = 7,3$.</p>	1.25
1.3.1	$K = \frac{[\text{HClO}] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{ClO}^-] \times [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 10^{(\text{pK}_{a1} - \text{pK}_{a2})}$ soit $K = 10^{(7,3 - 6,4)} = 10^{0,9} = 7,9$	1
1.3.2	L'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés pour éviter la réaction entre ClO^- et CO_2 de l'air, ce qui diminue la concentration de son constituant actif.	0.75
2.1	À un $\text{pH} = 2,0$ l'espèce prédominante est l'acide hypochloreux, d'après le diagramme car $\text{pH}(\text{solution}) < \text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) - 1$	0.75
2.2	Car en milieu acide, la réaction de l'acide hypochloreux avec les ions H_3O^+ produit un dégagement de dichlore gazeux très toxique.	0.75
3.1	Comme le pH de l'eau de piscine est comprise entre $\text{pK}_a - 1$ et $\text{pK}_a + 1$; aucune espèce n'est prédominante.	0.75
3.2	<p>On a $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, car $\text{pH} = 7,3 = \text{pK}_a$.</p> <p>Dans 1 L de la solution:</p> <p>La concentration C de l'élément chlore = $[\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>$\text{Cg.L}^{-1} = \text{Cmol.L}^{-1} \times M_{\text{Cl}} = 4 \times 10^{-5} \times 35,5 = 1,42 \times 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} = 1,42 \text{ mg.L}^{-1}$.</p> <p>Donc C de l'élément chlore est compris entre 1 mg.L^{-1} et 2 mg.L^{-1}. Elle est acceptable.</p>	1,25