

اسم:
الرقم:

مسابقة في الكيمياء
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 :

Premier exercice (7 points)
Étude d'un produit ménager : «Windex »

L'ammoniac, NH_3 , en solution aqueuse est souvent utilisé dans le nettoyage. Le «Windex» est un produit ménager utilisé pour nettoyer les vitres. Le but de cet exercice est de doser l'ammoniac dans le « Windex » et préparer une solution tampon.
Cette étude a été réalisée à 25 °C.

Données :

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
pK_a	0	9,2	14

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience est : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau.

I- Dilution d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique

On dispose d'un flacon d'acide chlorhydrique commercial. Sur l'étiquette de ce flacon, on lit, entre autres, les indications suivantes :

Masse volumique : $\rho = 1,12 \text{ g.mL}^{-1}$; % en masse = 32,13% ; $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1- Montrer que la concentration molaire de cette solution, notée (S_0), est $C_0 = 9,86 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2- À partir de (S_0), on prépare par dilution une solution (S) que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium. On trouve que la concentration de (S) est $C_S = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$.

On dispose des deux ensembles de verrerie suivants :

Ensemble (a) : fiole jaugée de 1000 mL, pipette graduée (au 1/10) de 10 mL, bécher de 50 mL.

Ensemble (b) : fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 2 mL, bécher de 50 mL.

Expliquer, pour chaque ensemble, s'il est convenable pour réaliser cette dilution.

II- Dosage de la solution de « Windex »

On réalise le dosage d'un volume $V = 25 \text{ mL}$ de « Windex » par la solution (S) d'acide chlorhydrique en utilisant un pH-mètre.

Un extrait des résultats du dosage est donné dans le tableau suivant :

$V_{(S)}$ en mL	0	22	30
pH	10,2	5,2	2,4

$V_{(S)}$ est le volume versé de la solution (S) au cours du dosage.

- 1- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2- À l'équivalence on a : $V_{(S)Équivalence} = 22 \text{ mL}$ et $\text{pH}_{Équivalence} = 5,2$.
 - a) Justifier le pH acide de la solution obtenue à l'équivalence.
 - b) Déterminer le volume du gaz ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de « Windex ».
- 3- Tracer l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V_S)$ pour : $0 \leq V_{(S)} \leq 30 \text{ mL}$, tout en indiquant quatre points remarquables.
Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1cm pour 2 mL et ordonnées : 1 cm pour 1 unité du pH.

III- Préparation d'une solution tampon

Le pH-mètre, déjà utilisé, a été étalonné à l'aide d'une solution tampon de $\text{pH} = 7$ et d'une autre tampon basique. La deuxième solution a été épuisée et on désire préparer sur place une solution tampon basique de $\text{pH} = 9,2$.

On dispose d'une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer le volume de la solution d'ammoniac V_b qu'il faut ajouter à un volume $V_a = 60 \text{ mL}$ de la solution d'acide chlorhydrique pour préparer cette solution tampon.

Deuxième exercice (6 points)

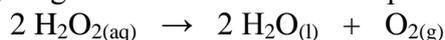
Cinétique de la décomposition d'une eau oxygénée

On se propose d'étudier, à 25 °C et en présence d'ions Fe^{3+} comme catalyseur, la cinétique de décomposition d'une eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) vendue en pharmacie dans des flacons teintés.

Pour cela, on verse un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'une solution d'eau oxygénée stabilisée, de concentration molaire $C = 0,893 \text{ mol.L}^{-1}$, dans une fiole de 100 mL . On place cette fiole sur une balance de précision.

À $t = 0$, on verse dans la fiole 2 mL d'une solution de nitrate de fer(III), ($\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ NO}_3^-$).

Quelques instants plus tard, un abondant dégagement gazeux est observé, provenant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la réaction d'équation :



La balance indique une diminution de masse au cours du temps. On relève durant cette décomposition, la variation de masse Δm qui représente pratiquement la masse de dioxygène dégagé à tout instant t .

Données :

- Masse molaire : $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le dioxygène gazeux est pratiquement insoluble dans l'eau.

I- Étude préliminaire

- 1- Préciser comment sera affectée la vitesse de cette réaction de décomposition dans chacun des deux cas suivants :
 - a) réalisation de cette étude à la température de 40 °C ;
 - b) dilution de l'eau oxygénée utilisée ci-dessus.
- 2- Montrer, qu'à chaque instant, que le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène, $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t$, et la variation de masse Δm (exprimée en grammes) sont reliés par la relation suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}$$

II- Étude cinétique

On groupe dans le tableau ci-après, le nombre de moles de H_2O_2 à différents instants t :

t(min)	0	2	3	4	8	10	15	20	30	35	40
n(H_2O_2) (10^{-2} mol)	4,46	4,46	4,33	4,15	3,33	2,90	2,17	1,83	1,43	1,27	1,21

- 1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 min ; ordonnées : 5 cm pour $1,00 \times 10^{-2}$ mol.
- 2- Déterminer la vitesse moyenne de disparition de H_2O_2 , en $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$, entre les deux instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 25$ min.
- 3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 4- Après un certain temps t , on note une valeur de Δm égale à 713 mg. Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à cet instant t .

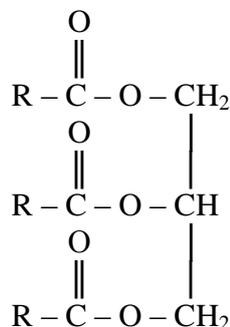
Troisième exercice (7 points)

Synthèse d'un ester à partir d'un corps gras (A)

Un corps gras est un triglycéride dérivant d'un acide gras de formule $\text{R} - \text{COOH}$ et du glycérol de formule $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$.

Données :

- Masse molaire atomique en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{C}} = 12$.
- Formule du corps gras (A) :



- R est un radical alkyle.

Remarque :

Utiliser les formules semi-développées des composés organiques dans l'écriture des équations des réactions.

I- Formule du corps gras (A)

Le corps gras (A) a comme composition massique centésimale :

$$\text{C} : 59,6 \% ; \text{O} : 31,8 \% ; \text{H} : 8,6 \%$$

- 1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ et la formule de R est C_3H_7 .
- 2- Écrire la formule semi-développée de (A).

II- Saponification de (A)

On saponifie le corps gras (A) par une solution d'hydroxyde de sodium.

- 1- Écrire l'équation de la réaction de saponification et donner le nom du savon formé.

- 2- Citer deux caractéristiques de cette réaction.
- 3- On se propose d'utiliser le montage ci-dessous pour saponifier (A). Relever l'erreur dans ce montage. Justifier

- 4- Préciser le rôle du chauffage et celui du reflux durant la saponification.
- 5- Indiquer les deux étapes à suivre pour séparer le savon des autres constituants du mélange réactionnel.

III- Synthèse d'un ester à odeur d'ananas

- 1- Une solution aqueuse du savon déjà obtenu est traitée par une solution d'acide fort. Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu en admettant qu'elle est totale.
- 2- L'acide carboxylique obtenu dans la réaction précédente est chauffé avec l'éthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur. On obtient un composé organique (E) présent dans l'essence d'ananas. Écrire l'équation de la réaction et donner le nom systématique de (E).
- 3- Déterminer le nombre de moles de (E) obtenu à partir de 1 kg de (A), sachant que le rendement de toutes les réactions est 60 %.

Premier exercice (7 points)

Réponse attendue	Note	Remarques
<p>I-</p> <p>1- La concentration molaire d'une solution est donnée par : $C = \frac{n(\text{soluté})_{\text{mol}}}{V(\text{solution})_{\text{L}}} = \frac{m(\text{soluté})_{\text{g}}}{M(\text{soluté})_{\text{g/mol}} \times V \times 10^{-3}}$</p> <p>$m(\text{soluté}) = m(\text{solution}) \times \frac{\%}{100} = \rho \times V \times \frac{\%}{100}$. D'où :</p> $C = \frac{\% \times \rho}{100 \times M \times 10^{-3}}$ <p>Avec les indications données, on tire : $C_0 = 9,86 \text{ mol.L}^{-1}$.</p> <p>2- Par dilution, le nombre de moles du soluté ne varie pas et le facteur de dilution est :</p> $\delta = C_0/C_S = V_S/V_0 = \frac{9,86}{0,07} \approx 141$. Le volume de la solution V_S doit être égal à 141 fois celui de V_0 . <p>L'ensemble (a) est convenable car pour une fiole de 1000 mL, on a besoin de la solution commerciale d'un volume :</p> $V_0 = \frac{1000}{141} = 7,1 \text{ mL}$ qui peut être prélevé à l'aide de la pipette graduée de 10 mL. <p>L'ensemble (b) ne convient pas, car pour une fiole de 100 mL, on a besoin d'un volume de la solution commerciale : $V_0 = \frac{100}{141} = 0,71 \text{ mL}$. Ce volume ne peut pas être prélevé avec la pipette disponible jaugée.</p> <p>II-</p> <p>1- L'équation de la réaction de dosage est:</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>2-</p> <p>a) Les espèces majoritaires à l'équivalence, autres que l'eau, sont: Cl^- et NH_4^+. Les ions Cl^- sont indifférents, tandis que NH_4^+ est acide, il réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.</p> <p>b)</p> <p>* <u>La concentration d'ammoniac dans le Windex</u> :</p> <p>à l'équivalence, le nombre de moles de NH_3 dans 25 mL de « Windex » est égal au nombre de moles de H_3O^+ dans 22 mL de (S), on peut écrire alors :</p> $C(\text{NH}_3) \times V = C_S \times V_{SE}$ $C(\text{NH}_3) = \frac{0,07 \times 22 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ <p>* <u>Le volume de l'ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de « Windex » :</u></p> $V(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3) \times V_m = C(\text{NH}_3) \times V \times V_m$; d'où : $V(\text{NH}_3) = 0,06 \times 1 \times 24 = 1,44 \text{ L}$		

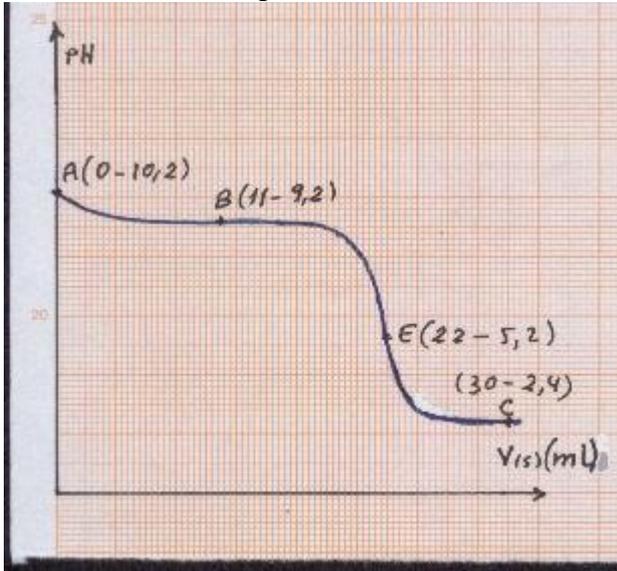
3- Les quatre points remarquables sont :

A : ($V_S = 0 - \text{pH} = 10,2$) ;

B : ($V_S = V_{SE}/2 = 11 \text{ mL} - \text{pH} = \text{p}K_a = 9,2$)

C : ($V_S = 30 \text{ mL} - \text{pH} = 2,4$)

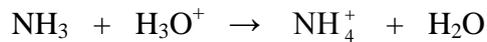
E : ($V_{SE} = 22 \text{ mL} - \text{pH} = 5,2$)



III-

Lorsque le pH d'une solution tampon a une valeur égale à celle de $\text{p}K_a$ du couple acide/base impliqué, on a alors : $[\text{base}] = [\text{acide}]$.

L'équation de la réaction :



E_{initial}	n_b	n_a	0
Solution finale	$(n_b - n_a)$	~ 0	n_a

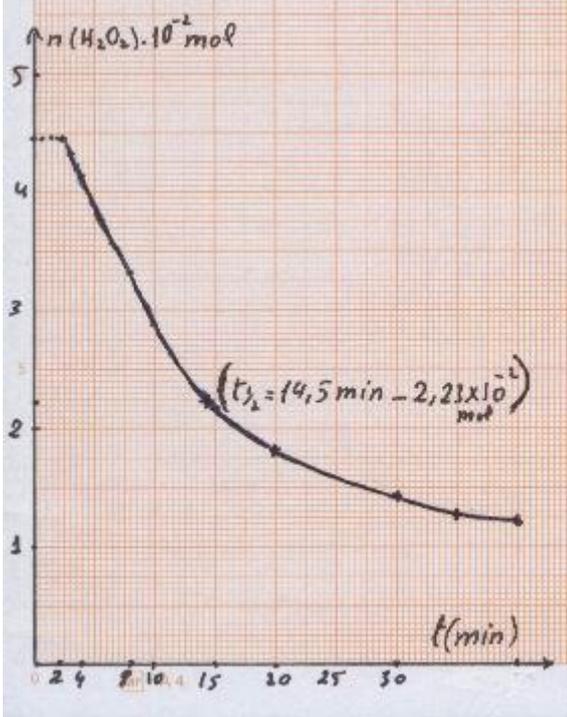
$[\text{NH}_4^+] = \frac{n_a}{V}$ et $[\text{NH}_3] = \frac{(n_b - n_a)}{V}$. Or, dans une solution :

$n_{\text{soluté}}$ en mol = C en mol.L^{-1} x V en L ; d'où :

$$\frac{C_a \times V_a}{V} = \frac{(C_b \times V_b - C_a \times V_a)}{V} \text{ avec } V_a = 60 \text{ mL.}$$

On tire $V_b = 140 \text{ mL}$.

Deuxième exercice (6 points)

Réponse attendue	Note	Remarques
<p>I-</p> <p>1- a) La réalisation de cette étude à la température de 40 °C fait augmenter la vitesse de la réaction car l'élévation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction.</p> <p>b) La dilution fait diminuer la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée car la vitesse de la réaction diminue lorsque la concentration du réactif (H₂O₂) diminue.</p> <p>2- D'après l'équation : $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, on a : à chaque instant t : $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{O}_2)_{\text{formé}}$.</p> <p>Et on a encore : le nombre de moles de H₂O₂ restant à l'instant t = $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} - n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{réagissant}} = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} - 2 n(\text{O}_2)_{\text{formé}}$.</p> <p>Or, $n(\text{O}_2) = \frac{\Delta m}{M(\text{O}_2)}$,</p> <p>et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}} = C \times 50 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,893 \times 0,05 = 4,46 \times 10^{-2} \text{ mol}$</p> <p>On a alors : $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-3} - \frac{2\Delta m}{32}$</p> <p>$= 4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}$. Où Δm est exprimée en g.</p> <p>II-</p> <p>1-</p>  <p>2- La vitesse moyenne de disparition de H₂O₂ entre les deux instants t₁ = 10 min et t₂ = 25 min est donnée par :</p> $v = - \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{25} - n(\text{H}_2\text{O}_2)_{10}}{25 - 10}$ <p>D'après la courbe, $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{10} = 2,90 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $n(\text{H}_2\text{O}_2)_{25} = 1,60 \times 10^{-2} \text{ mol}$.</p>		

<p>D'où $\bar{v} = 8,67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.</p> <p>3- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel, le nombre de moles initial de H_2O_2 se réduit à sa moitié ($2,23 \times 10^{-2} \text{ mol}$). Le temps qui correspond à cette valeur est $t_{1/2} = 14,5 \text{ min}$ (voir graphe).</p> <p>4- D'après la relation de la question (I-2-), on tire :</p> $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{713 \times 10^{-3}}{16} \approx 0.$ <p>On en déduit que H_2O_2 a réagi totalement et les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue sont : H_2O qui est solvant et un produit de la réaction, Fe^{3+} qui est un catalyseur et NO_3^- qui est indifférent.</p>		
--	--	--

Troisième exercice (7 points) S. V.

Réponse attendue	Note	Remarques
<p>I- Formule de (A)</p> <p>1- La formule de (A) peut s'écrire : $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. La loi des proportions définies permet d'écrire :</p> $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O}$ <p>Or, d'après la formule donnée, on a : $z = 6$ et avec les valeurs des pourcentages données, on tire : $x = 15$ et $y = 26$. La formule moléculaire de (A) est alors : $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Par analogie avec la formule donnée, on tire que chaque radical R contient $\frac{15-6}{3} = 3$ atomes de carbone et $\frac{26-5}{3} = 7$ atomes d'hydrogène. La formule de R est alors : C_3H_7.</p> <p>2- RCOOH étant un acide gras, sa chaîne carbonée est non ramifiée. La formule semi-développée de (A) est alors :</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$ <p>II- Saponification de (A)</p> <p>1) L'équation de la réaction de saponification est :</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH} + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{HO}^- \rightarrow \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$		

<p>3 CH₃ - CH₂ - CH₂ - COO⁻ + 3 Na⁺ + CH₂OH - CHOH - CH₂OH Le nom du savon formé est le butanoate de sodium.</p> <p>2) Cette réaction est lente et totale.</p> <p>3) Erreur : le réfrigérant à boules est bouché. Justification : Le chauffage, avec un réfrigérant bouché, augmente la pression à l'intérieur du montage Cette pression provoquerait l'éclatement du montage.</p> <p>4) - Le chauffage a pour rôle d'accélérer la réaction de saponification. - Le rôle du reflux est d'empêcher la perte des constituants du mélange réactionnel par condensation de leurs vapeurs.</p> <p>5- Les deux principales étapes à suivre pour séparer le savon d'autres constituants sont par ordre le relargage (précipitation) et la filtration (séparation du solide).</p> <p>III- Synthèse de l'ester</p> <p>1- L'équation de la réaction supposée totale est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>2- Il s'agit d'une réaction d'estérification dont l'équation est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom systématique de l'ester (E) est le butanoate d'éthyle.</p> <p>3- La quantité de matière initiale de (A) :</p> $n(\text{A})_{\text{initial}} = \frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{A}}} = \frac{1000}{302} \text{ mol.}$ <p>(M_A = 12x15+26+16x6=302 g.mol⁻¹).</p> <p>D'après la série d'équations, la quantité de matière de l'ester qui peut être obtenu si le rendement est total :</p> $n(\text{ester})_{\text{formé}} = 3 n(\text{A})_{\text{initial}} .$ <p>Or le rendement est 60 % et par conséquent la quantité de l'ester formé est : $n = 3 \times \frac{1000}{302} \times 0,60 \approx 6 \text{ mol.}$</p>		
---	--	--

Troisième exercice (7 points) S. G.

Réponse attendue	Note	Remarque
<p>I-</p> <p>1- La formule générale d'un monoalcool à chaîne carbonée saturée et non cyclique est de la forme C_nH_{2n+2}O. Sa masse molaire est M = 14n + 2 + 16 où le pourcentage en masse d'oxygène :</p> $26,67 = \frac{16 \times 100}{14n + 18} ; \text{ d'où } n = 3 \text{ et la formule moléculaire de (A) est alors : C}_3\text{H}_8\text{O.}$		

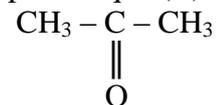
2- Les formules semi-développées des isomères possibles de (A) sont:



II-

1- Le test positif de (B) avec la 2,4 – DNPH prouve que (B) est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone). Le test négatif avec la liqueur de Fehling

prouve que (B) est une cétone. La formule de (B) sera

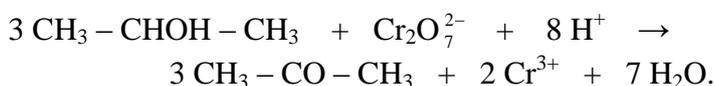


et son nom est : propan-2-one.

(B) provient donc de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire. (A) est alors le propan-2-ol.

2-

L'équation de la réaction d'oxydation ménagée de (A) est :

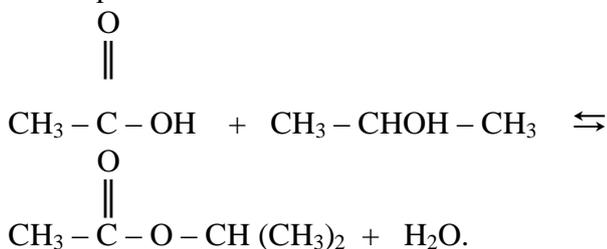


III-

Puisque la menthone est une cétone ayant le même squelette carboné que le menthol qui est un alcool secondaire, on peut alors avoir la menthone par une oxydation ménagée du menthol.

IV-

1- L'équation de la réaction d'estérification est :



2- Partant d'un mélange initial équimolaire d'acide et d'alcool la limite de pourcentage d'estérification,

$$p = \frac{n(\text{acide})\text{réagissant}}{n(\text{acide})\text{initial}} \times 100$$

or, $n(\text{acide})\text{réagissant} = n(\text{ester})\text{formé} = 0,12 \text{ mol}$ et

$$n(\text{acide})\text{initial} = 0,2 \text{ mol} \text{ donc } p = \frac{0,12 \times 100}{0,2} = 60.$$

3) Dans la première expérience on a utilisé un mélange initial équimolaire des deux réactifs et zéro mol d'ester. La courbe doit commencer à zéro et tend vers une limite = 0,6 (60%). Le graphe (c) correspond alors à cette expérience.

Dans la deuxième expérience, on a utilisé 2 mol de l'acide pour 1 mol de (A), ce qui fait augmenter la limite de la réaction à l'équilibre pour dépasser 60 %. La courbe du graphe (a) commence à zéro et tend vers une limite maximale comprise entre 0,6 et 1. Ce qui correspond à la

<p>2^{ème} expérience.</p> <p>Dans la troisième expérience, on a introduit à l'état initial 0,5 mol d'ester et par conséquent, la courbe qui va représenter la variation de la quantité de l'ester en fonction du temps doit commencer avec 0,5 mol de l'ester, c'est la courbe du graphe (b) qui correspond à cette expérience.</p> <p>4- La réaction d'estérification d'un acide par un alcool est athermique. L'élévation de la température n'affecte pas la limite d'estérification de cette réaction. (principe de Le Chatelier).</p>		
--	--	--