

الاسم:
الرقم :

مسابقة في مادة 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) Identification d'un composé organique

On dispose d'un composé organique (A) de formule brute C_xH_yO à chaîne carbonée saturée et non cyclique.
Le but de cet exercice est de reconnaître la famille chimique du composé (A) afin de l'identifier.

1- Identification de la famille chimique de (A)

- 1.1- Citer quatre familles chimiques organiques possibles que peut représenter le composé (A).
- 1.2- Dans le but d'identifier la famille chimique de (A), on effectue les deux tests suivants :

Premier test

On réalise l'oxydation ménagée d'un échantillon de (A). On obtient un composé organique (B) qui, dissous dans l'eau, donne une solution de pH nettement inférieur à 7.

Deuxième test

On ajoute à un autre échantillon de (A) quelques gouttes de 2,4- D.N.P.H. Un précipité jaune- orangé apparaît.

- 1.2.1- Montrer que le composé organique (B) est un acide carboxylique.
- 1.2.2- Déduire, de ces deux tests, la famille chimique de A.

2- Identification du composé (A)

Données :

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

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 - 4,4
Phénolphthaléine	8,2 - 10

Dans le but, d'identifier le composé (A), on procède de la façon suivante :

- On prépare une solution (S) en dissolvant 1,41 g de l'acide (B) dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume $V = 250$ mL.
- On dose un volume $V_a = 20,0$ mL de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_b = 0,10$ $mol.L^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré convenable.
Le volume de base ajoutée pour atteindre l'équivalence est $V_{bE} = 15,2$ mL.

- 2.1- Choisir, du matériel donné ci-après, celui nécessaire à la réalisation de ce dosage :
Bécher de 100 mL, éprouvette graduée de 20 mL, burette graduée de 25 mL, agitateur magnétique, pH-mètre et pipette jaugée de 20 mL.
- 2.2- Ecrire l'équation de la réaction de dosage, en représentant l'acide par la formule $R - COOH$.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux indicateurs colorés donnés ci-avant, celui qui est convenable pour repérer la fin du dosage.
- 2.4- Déterminer la concentration de la solution (S) en acide (B).
- 2.5- Montrer que la masse molaire de (B) est proche de 74 g.mol^{-1} .
- 2.6- Dédurre la formule moléculaire de (B).
- 2.7- Identifier le composé (A).

Deuxième exercice (6 points) Cinétique d'une réaction d'estérification

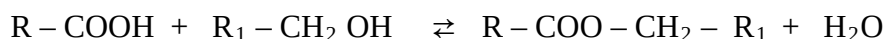
On se propose d'étudier la cinétique de formation d'un ester, à odeur de banane, à partir d'un mélange de 0,20 mol d'acide éthanóique et 0,20 mol de 3-méthylbutan-1-ol, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

Par une méthode appropriée, on a déterminé la quantité formée de cet ester, $n(\text{ester})$, au cours du temps. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	2	5	10	15	20	30	45	60
$n(\text{ester}) (10^{-2} \text{ mol})$	4,2	7,4	10,0	11,2	12,0	12,7	13,2	13,4

1- Etude de la réaction d'estérification

L'acide éthanóique et le 3-méthylbutan-1-ol réagissent selon l'équation générale:



La constante associée à cet équilibre homogène est $K_C = 4,12$.

- 1.1- Ecrire la formule semi-développée de l'acide éthanóique, de 3-méthylbutan-1-ol et de l'ester formé.
Nommer cet ester.
- 1.2- Montrer, à partir de la valeur de la constante K_C , que le mélange réactionnel atteint l'état d'équilibre à $t = 60 \text{ min}$.
- 1.3- Vérifier si la réaction d'estérification s'arrête à $t = 60 \text{ min}$.

2- Etude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité d'ester formé au cours du temps :
 $n(\text{ester}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 60 \text{ min}]$.
Prendre les échelles suivantes: 1cm pour 5 min en abscisses et 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ en ordonnées.
- 2.2- Déterminer la vitesse de formation de cet ester à $t = 15 \text{ min}$.
- 2.3- On reprend cette étude cinétique dans les mêmes conditions expérimentales mais sans utiliser le catalyseur. Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation : $n(\text{ester}) = g(t)$. Justifier.
- 2.4- Pour rendre la réaction de la préparation de cet ester plus rapide et totale, on utilise à la place de l'acide éthanóique un composé (G). Ecrire les formules semi-développées possibles de (G).

Troisième exercice (7 points)

Réactions acido-basiques

On dispose de deux flacons contenant chacun une des deux solutions basiques suivantes :

- S_1 : solution d'hydroxyde de potassium ($K^+ + OH^-$) de concentration molaire C_1 .
- S_2 : solution d'ammoniac NH_3 de concentration molaire C_2 .

Les deux solutions S_1 et S_2 ont la même valeur de pH qui est 10,6.

Données :

- Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$.
- La réaction de l'ammoniac avec l'eau est limitée.
- NH_4Cl est un composé ionique très soluble dans l'eau.
- $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{\%(\text{en mol}) NH_3}{\%(\text{en mol}) NH_4^+}$.

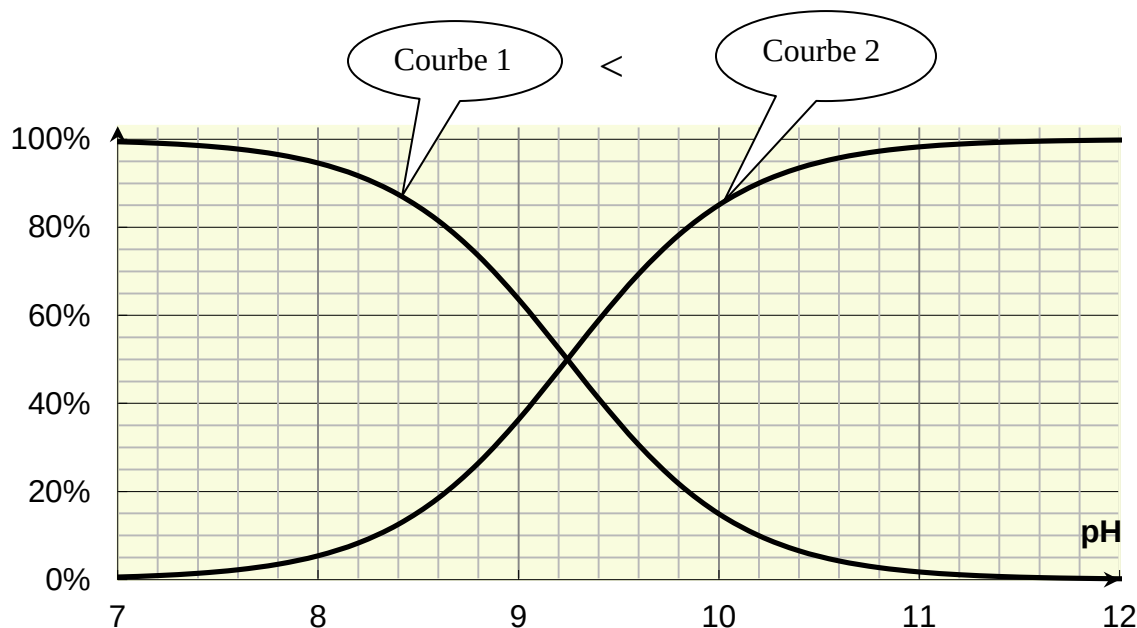
1- Base forte et base faible

- 1.1- Calculer la concentration C_1 .
- 1.2- Comparer, en justifiant, C_1 et C_2 .

2- Détermination du pK_a du couple NH_4^+ / NH_3

Une solution (S) d'ammoniac, de concentration $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, est préparée en dissolvant du gaz ammoniac dans l'eau distillée.

- 2.1- Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
- 2.2- Déterminer la somme des concentrations de l'ammoniac, $[NH_3]$, et des ions ammonium, $[NH_4^+]$, dans la solution préparée.
- 2.3- On dissout dans un échantillon de cette solution quelques cristaux de chlorure d'ammonium NH_4Cl , sans variation du volume de cet échantillon.
Préciser la variation du pH lors de cette dissolution.
- 2.4- Le graphe, ci-après, représente la variation des pourcentages (en mol) des espèces acide et basique du couple NH_4^+ / NH_3 dans la solution (S) en fonction du pH.



2.4.1- Identifier les deux courbes 1 et 2.

2.4.2- Déterminer, à partir du graphe, le pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 .

2.5 - Il est possible de préparer une solution tampon de pH égal au pK_a du couple NH_4^+ / NH_3 en mélangeant deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous.

Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
Ammoniac	Hydroxyde de potassium	Acide chlorhydrique	Acide chlorhydrique
$C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_1 = 400 \text{ mL}$	$C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_2 = 200 \text{ mL}$	$C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_3 = 400 \text{ mL}$	$C = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_4 = 200 \text{ mL}$

2.5.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du mélange de ces deux solutions.

2.5.2- Déterminer la constante, K_R , de cette réaction et déduire qu'elle est totale.

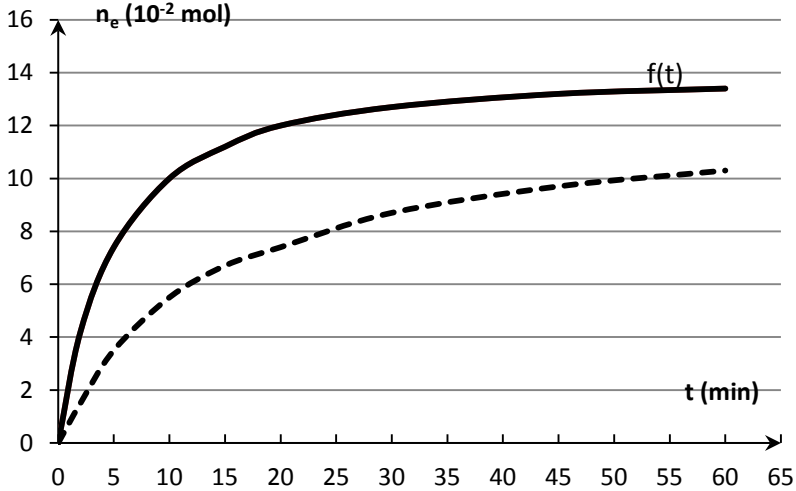
2.5.3- Préciser les deux solutions à mélanger pour préparer cette solution tampon.

Premier exercice (7 points)
Identification d'un composé organique

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Les quatre familles organiques sont : Alcools, éthers, aldéhydes et cétones.	1
1.2.1	La solution aqueuse de (B) a un $\text{pH} < 7$, donc (B) est un acide.	0.25
1.2.2	Du premier test, on déduit que le composé (A) peut être : alcool primaire ou un aldéhyde. Du second test, on déduit que (A) est un aldéhyde ou une cétone. Donc, le composé (A) est un aldéhyde.	0.75
2.1	Le matériel utilisé est : bécher 100 mL, burette graduée de 25 mL, agitateur magnétique et pipette jaugée de 20 mL.	1
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{R COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.3	Le milieu obtenu à l'équivalence est basique (c'est une réaction entre un acide faible et une base forte). Dans ce cas, on utilise la phénolphthaléine comme indicateur de fin de dosage car sa zone de virage se trouve dans le domaine basique.	0.5
2.4	A l'équivalence : $n(\text{HO}^-) \text{ ajouté} = n(\text{B}) \text{ apporté dans } V_a$; $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$. D'où la concentration de la solution (S) est $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{0,10 \cdot 15,2}{20} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.75
2.5	$n(\text{B}) \text{ dans } V = C_a \cdot V = 0,076 \times 250 \cdot 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ Masse molaire de (B) = $\frac{m(\text{B})}{n(\text{B})} = \frac{1,41}{0,019} = 74,2 \text{ g.mol}^{-1}$.	0.75
2.6	La formule générale de (B) est $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ car il dérive de l'oxydation ménagée d'un aldéhyde saturé et non cyclique. D'où $14n + 32 = 74,2$ et $n = 3$. Donc la formule moléculaire de (B) est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.	0.75
2.7	La molécule de (A) donne par oxydation ménagée l'acide (B), donc (A) est le propanal de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	0.75

Deuxième exercice (6 points)
Cinétique d'estérification

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Acide éthanoïque : $\text{CH}_3 - \text{COOH}$ 3-méthyl butan-1-ol: $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ Ester formé : $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ Le nom de cet ester est : éthanoate de 3-méthylbutyle.	1
1.2	A $t = 60$ min, si $n_e = 0,134$ mol et d'après l'équation de la réaction on a : $n(\text{eau}) = 0,134$ mol et $n(\text{acide})_{\text{restant}} = n(\text{alcool})_{\text{restant}} = 0,066$ mol. A $t = 60$ min, le quotient de la réaction est : $Q = \frac{[\text{ester}].[eau]}{[\text{acide}].[alcool]} = \frac{n_e.n(\text{eau})}{n(\text{acide}).n(\text{alcool})} = \frac{(0,134)^2}{(0,066)^2} = 4,12$ Comme $Q = K_C$, le mélange réactionnel est en état d'équilibre.	1
1.3	A l'état d'équilibre, l'évolution du système s'arrête mais la réaction d'estérification et celle d'hydrolyse continuent d'une façon simultanée (l'équilibre est dynamique).	0.5
2.1	La courbe est : The graph shows the evolution of n_e (in units of 10^{-2} mol) over time t (in minutes). The y-axis ranges from 0 to 16 with increments of 2. The x-axis ranges from 0 to 65 with increments of 5. A curve starts at the origin (0,0) and rises steeply, then gradually levels off, approaching a horizontal asymptote at $n_e = 12$. A tangent line is drawn at point A, which is located at $t = 15$ min and $n_e = 11.2 \times 10^{-2}$ mol. Point B is marked on the y-axis at $t = 0$ min and $n_e = 8.2 \times 10^{-2}$ mol.	1
2.2	Par définition : $v_f(\text{ester}) = \frac{dn_e}{dt}$ à t $\frac{dn_e}{dt}$ est la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = 15$ min. On considère 2 points de cette tangente : A (15 min ; $11,2 \cdot 10^{-2}$ mol) et B (0 min ; $8,2 \cdot 10^{-2}$ mol).	1

	D'où $v_f(\text{ester}) = \frac{(11,2 - 8,2) \cdot 10^{-2}}{15 - 0} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.	
2.3	Le catalyseur est un facteur cinétique. Son absence diminue la vitesse de formation de l'ester. A tout instant t, n_e (sans catalyseur) < n_e (avec catalyseur). L'allure de la courbe sera : 	1
2.4	Les formules semi-développées possibles de (G) sont : $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ et $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$.	0.5

Troisième exercice (7 points)
Réactions acido-basiques

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	KOH est une base forte ; $\text{pH} = 14 + \log C_1$ et $C_1 = 10^{\text{pH}-14} = 10^{10,6-14} = 4,0.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$	0.5												
1.2	Les deux solutions ont le même pH : $C_1 = [\text{HO}^-]$ provenant de la solution d’ammoniac. La réaction entre l’ammoniac et l’eau est limitée : $C_2 > [\text{HO}^-]$ provenant de la solution d’ammoniac. Donc, $C_2 > C_1$	0.75												
2.1	L’équation de cette réaction est : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{NH}_4^+$	0.5												
2.2	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{NH}_4^+$ <table style="width: 100%;"><tr><td>Etat initial</td><td>C</td><td>solvant</td><td>-</td><td>-</td><td>en mol.L^{-1}</td></tr><tr><td>Solution obtenue</td><td>C - x</td><td>solvant</td><td>x</td><td>x</td><td>en mol.L^{-1}</td></tr></table> D’où $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C - x + x = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.	Etat initial	C	solvant	-	-	en mol.L^{-1}	Solution obtenue	C - x	solvant	x	x	en mol.L^{-1}	0.75
Etat initial	C	solvant	-	-	en mol.L^{-1}									
Solution obtenue	C - x	solvant	x	x	en mol.L^{-1}									
2.3	En ajoutant du solide NH_4Cl , $n(\text{NH}_4^+)$ augmente et l’équilibre se déplace dans le sens inverse (principe de Le Chatelier); $n(\text{OH}^-)$ diminue dans un volume de solution constant et $[\text{OH}^-]$ diminue. Par conséquent pH de la solution diminue.	0.75												

2.4.1	Courbe 1 : % diminue avec l'augmentation du pH donc : %NH ₄ ⁺ en fonction du pH. Courbe 2 : % augmente avec l'augmentation du pH donc : %NH ₃ en fonction du pH.	0.75
2.4.2	$pK_a (NH_4^+ / NH_3) = pH (solution) + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pH(solution) + \log \frac{\%NH_3}{\%NH_4^+}$ Or au point de rencontre des deux courbes : % NH₃ = % NH₄⁺ $pK_a (NH_4^+ / NH_3) = pH (solution)$ en ce point= 9,25.	0.75
2.5.1	L'équation de cette réaction est : (solution 1 + ions H₃O⁺) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	0.5
2.5.2	Constante de cette réaction : $K_r = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3].[H_3O^+]} = \frac{1}{K_a (NH_4^+ / NH_3)} = 10^{9,25} = 1,8.10^9.$ $K_r > 10^4$, donc cette réaction est totale.	0.75
2.5.3	Pour préparer cette solution il faut choisir un mélange où H₃O⁺ est le réactif limitant de telle façon que n(H₃O⁺) initial soit la moitié de n(NH₃) initial. Cette condition n'est réalisée que dans le mélange des deux solutions 1 et 4 car $C.V_1 = 2 C.V_4$	1