

الاسم: _____
الرقم: _____

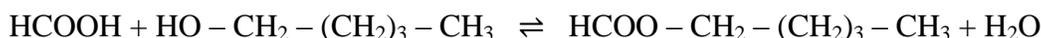
مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

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.

Exercice 1 (6 points) Cinétique d'une réaction d'estérification

La réaction de synthèse du méthanoate de pentyle est une réaction lente et limitée dont l'équation est:



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction en dosant l'acide méthanoïque restant à différents instants t.

Données: L'étude est réalisée à 25°C.

Couple acide / base	H ₂ O / HO ⁻	CH ₃ COOH / CH ₃ COO ⁻	HCOOH / HCOO ⁻
pK _a	14	4,75	3,75

1. Etude de la réaction de dosage

Pour doser l'acide méthanoïque par une base convenable, on dispose des deux solutions basiques suivantes :
Une solution d'hydroxyde de sodium (Na⁺ + HO⁻) et une solution d'éthanoate de sodium (CH₃COO⁻ + Na⁺).
L'étude de la réaction de l'acide méthanoïque avec chacune de ces deux bases est représentée dans le **document-1**:

Réaction	Caractéristiques		Constante de réaction
Ions HO ⁻ avec HCOOH	Rapide	Unique	K _{R1} = 1,78.10 ¹⁰
Ions CH ₃ COO ⁻ avec HCOOH	Rapide	Unique	K _{R2}

Document-1

1.1. Calculer la constante de réaction K_{R2}.

1.2. En se référant au **document-1**, choisir laquelle des deux réactions est convenable pour réaliser le dosage.
Justifier.

1.3. Ecrire l'équation de cette réaction de dosage.

2. Etude cinétique de la réaction d'estérification

On prépare dix tubes scellés contenant chacun 40 mmol d'acide méthanoïque et 40 mmol de pentan-1-ol.

À l'instant t = 0, on place ces tubes dans un bain- marie thermostaté.

À différents instants t, on dose l'acide restant. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau du **document-2**, où n_a est le nombre de moles d'acide restant à chaque instant t.

t (min)	2	4	6	10	14	18	24	t (équilibre)
n _a (mmol)	32	27,2	24,8	21,2	19,0	17,0	16,0	13,3

Document-2

- 2.1.** Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles d'acide restant en fonction du temps : $n_a = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 - 24 \text{ min}]$.
Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 4 min ; en ordonnées : 1 cm pour 4 mmol.
- 2.2.** Préciser graphiquement la variation de la vitesse de disparition de l'acide au cours du temps.
- 2.3.** On reprend la même étude réalisée ci-haut en apportant une seule modification : quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutées à chaque tube.
Tracer, sur le même graphe de **la question 2.1**, l'allure de la courbe représentant la variation du nombre de moles d'acide restant en fonction du temps : $n_a = g(t)$. Justifier.
- 2.4.** On représente par n_{exp} le nombre de moles expérimental de l'ester formé à la fin de l'évolution du système réactionnel.
- 2.4.1.** Déterminer le nombre de moles théorique n_{theo} de l'ester formé.
- 2.4.2.** Choisir la valeur qui correspond à n_{exp} . Justifier.
- a.** $n_{\text{exp}} = 40 \text{ mmol}$ **b.** $n_{\text{exp}} = 13,3 \text{ mmol}$ **c.** $n_{\text{exp}} = 26,7 \text{ mmol}$

Exercice 2 (7 points)

L'acide lactique

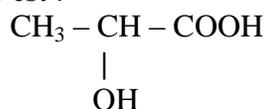
L'acide lactique peut être utilisé comme détartrant pour cafetières, lave-linges... Il possède également des propriétés bactéricides.

Le but de cet exercice est d'étudier sa structure et de déterminer son pourcentage massique dans un détartrant de commerce.

Données: - pK_a (acide lactique / ion lactate) = 3,9
- $M_{(\text{acide lactique})} = 90 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Etude de l'acide lactique

La formule semi-développée de l'acide lactique est :



Pour chacune des propositions suivantes, justifier celle qui est correcte et corriger celle qui est fausse.

- 1.1.** Le nom systématique de l'acide lactique est : acide 2-hydroxy-2-méthyléthanoïque.
- 1.2.** L'acide lactique possède deux énantiomères.
- 1.3.** L'oxydation ménagée catalytique de l'acide lactique avec le dioxygène donne un composé organique qui réagit avec le 2,4-D.N.P.H.

2. Préparation d'une solution diluée (S) d'acide lactique

On dispose d'un flacon contenant une solution commerciale (S_0) d'acide lactique.

Pour préparer un volume $V_S = 1,0 \text{ L}$ d'une solution (S) d'acide lactique, on prélève un volume $V_0 = 2,2 \text{ mL}$ de la solution commerciale (S_0)

Choisir de la liste **du document-1**, la verrerie la plus précise pour préparer la solution (S) :

- Bêchers : 100 mL, 250 mL et 500 mL - Fioles jaugées : 100 mL, 500 mL et 1000 mL
- Eprouvettes graduées : 5 mL, 10 mL et 25 mL - Pipettes jaugées : 5 mL, 10 mL et 25 mL
- Pipettes graduées : 1 mL et 5 mL

Document-1

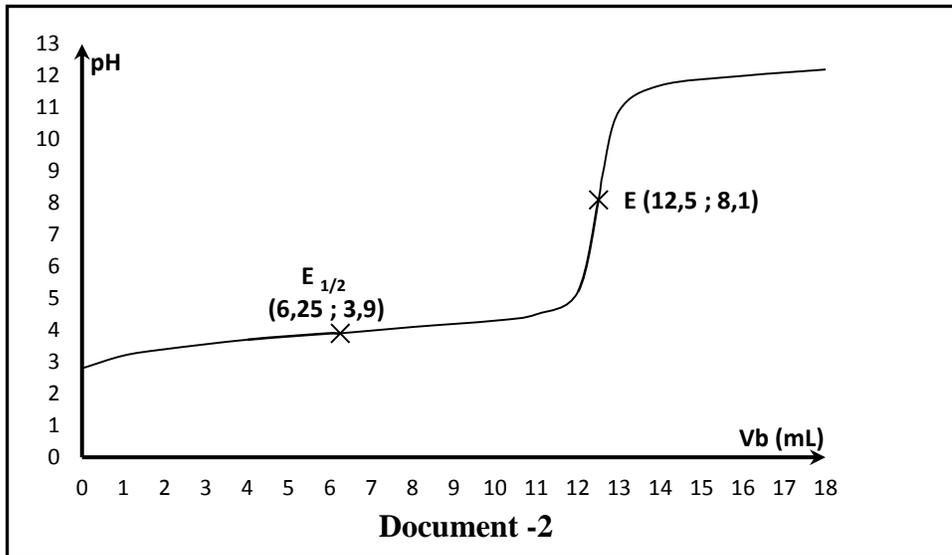
3. Dosage de la solution (S)

À 25°C, on réalise un dosage pH-métrique d'un volume $V_a = 25,0$ mL de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute de l'eau distillée pour assurer l'immersion de l'électrode combinée du pH-mètre.

L'équation de la réaction de dosage de l'acide lactique noté HA est:



Le suivi de ce dosage permet d'obtenir la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ du **document-2** :



3.1. En se référant à la courbe du **document-2**:

3.1.1. Dégager deux raisons qui montrent que l'acide lactique est un acide faible.

3.1.2. Vérifier que l'acide dosé est l'acide lactique.

3.2. Montrer que la concentration de la solution (S) en acide lactique est $C_a = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.3. Déterminer le pourcentage massique de la solution (S_0) en acide lactique sachant que la masse volumique de cette solution est $\rho_{(S_0)} = 1,2 \text{ g.mL}^{-1}$.

4. Action de l'acide lactique sur un dépôt de tartre

Données: - La formule chimique du tartre est (Ca^{2+} , CO_3^{2-})

- $\text{pKa} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$

$\text{pKa} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

- $\text{pKa} (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$

$\text{pKa} (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = 0$

L'action d'un excès d'acide lactique sur un dépôt de tartre produit une effervescence.

4.1. Placer sur un axe de pKa tous les couples acido-basiques mis en jeu au cours de cette réaction.

4.2. En se référant à l'axe de pKa, interpréter l'effervescence observée.

Exercice 3 (7 points)

Préparation d'un savon

Le savon, connu depuis longtemps, était utilisé comme médicament et comme agent purificateur plutôt que comme détergent.

Les corps gras comme l'oléine et l'hydroxyde de sodium sont les matières de base de la fabrication du savon.

Le but de cet exercice est de préparer une solution d'hydroxyde de sodium afin de préparer le savon.

Donnée : Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M_{(\text{NaOH})} = 40$; $M_{(\text{oléate de sodium})} = 304$.

1. Préparation de la solution (S) d'hydroxyde de sodium

On dispose d'un flacon contenant des pastilles d'hydroxyde de sodium NaOH. On dissout une masse m d'hydroxyde de sodium dans l'eau distillée de façon à avoir une solution (S) de volume $V_S = 100,0 \text{ mL}$ et de concentration $C_b = 5,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

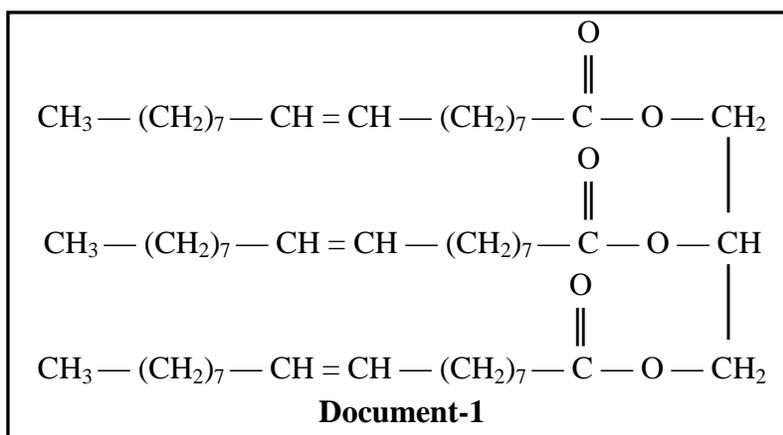
1.1. Calculer la masse m de NaOH nécessaire pour préparer la solution (S).

1.2. Nommer le matériel indispensable pour préparer cette solution.

2. L'oléine

L'oléine est un triester préparé à partir de l'acide oléique et du glycérol.

La formule semi-développée de l'oléine est:



2.1. En se référant au **document-1**, écrire la formule semi-développée :

2.1.1. De l'acide oléique.

2.1.2. Du glycérol.

2.2. Donner le nom systématique du glycérol.

3. Préparation d'un savon

On introduit dans un ballon un volume d'huile d'olive contenant $0,10 \text{ mol}$ d'oléine et un excès de la solution (S) déjà préparée. On y ajoute ensuite quelques mL d'éthanol.

On chauffe à reflux ce mélange pendant 45 minutes. Après refroidissement du ballon, on récupère le savon formé, on le purifie et on le pèse ; on trouve une masse de $82,6 \text{ g}$.

3.1. Ecrire l'équation de la réaction de préparation du savon.

3.2. Choisir la bonne réponse:

3.2.1. Le caractère de l'ion oléate est:

a. acide

b. basique

c. neutre

3.2.2. Les deux caractéristiques de la réaction de saponification sont:

a. lente et limitée

b. lente et totale

c. rapide et limitée

3.3. Déterminer le rendement de cette réaction.

3.4. L'ion oléate est une espèce dite amphiphile. Justifier.

3.5. L'eau de mer (contenant entre autres les ions Na^+ et Cl^-) réduit le pouvoir nettoyant du savon. Expliquer.

Exercice 1 (6 points) Cinétique d'une réaction d'estérification

Question	Réponse	Note
1.1	$K_{R_2} = 10^{pka(CH_3COOH / CH_3COO^-) - pka(HCOOH / HCOO^-)} = 10^{4.75 - 3.75} = 10^1 = 10$	0.5
1.2	Les deux réactions sont rapides et uniques, la réaction 2 est limitée car $K_{R_2} < 10^4$ alors que la réaction 1 est totale car $K_{R_1} > 10^4$. Ainsi la réaction entre les ions HO^- et $HCOOH$ est convenable pour réaliser ce dosage.	0.75
1.3.	L'équation de cette réaction est: $HCOOH + HO^- \rightarrow HCOO^- + H_2O$	0.5
2.1		1
2.2	La vitesse de disparition de $HCOOH$ est égale à l'opposé de la pente de tangente à la courbe au point d'abscisse t . l'opposé de la pente de la tangente T_1 est plus grande que l'opposé de la pente de la tangente T_2 , donc la vitesse de disparition de $HCOOH$ diminue au cours du temps.	0.75
2.3	Voir le graphe ci-dessus. L'acide sulfurique est un catalyseur qui accélère la vitesse de la réaction. A chaque instant t de l'intervalle $[0- 24 \text{ min}]$, on a : $n_a(t)$ avec catalyseur $<$ $n_a(t)$ sans catalyseur	1
2.4.1.	Si la réaction est totale $R(\text{acide}) = R(\text{alcool}) = 40$ Par stœchiométrie de la réaction d'estérification : $n(\text{ester})_{\text{theo}} = n(HCOOH)_0 = 40 \text{ mmol}$.	0.5
2.4.2.	A t équilibre $n(\text{acide consommé}) = n(\text{ester formé}) = 40 - n(\text{acide restant})$ $n(\text{ester formé}) = 40 - 13,3 = 26,7 \text{ mmol}$ C'est la réponse c.	1

Exercice 2 (7 points)
L'acide lactique

Question	Réponse	Note
1.1	Faux, c'est l'acide 2-hydroxypropanoïque	0.5
1.2	Vrai, car sa molécule est chirale renfermant le carbone n° 2 asymétrique	0.5
1.3	Vrai, car l'oxydation ménagée de l'acide lactique conduit à la formation d'un groupement carbonyle (cétone)	0.5
2	Pipette graduée de 5 mL, fiole jaugée de 1000 mL, (bêcher de 100mL)	0.5
3.1.1	L'acide lactique est un acide faible car la courbe pH = f(V) présente 2 points d'inflexion et le pH du point d'équivalence est supérieur à 7,0.	1
3.1.2	Graphiquement, à la demi-équivalence pH = 3,9 = pKa (acide lactique / ion lactate) alors l'acide dosé est l'acide lactique.	0.75
3.2	<p>À l'équivalence : $n(\text{HO}^-)$ ajouté = $n(\text{HA})$ apporté dans le bêcher</p> $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$ <p>D'où : $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 12,5}{25} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.</p>	1
3.3	<p>Dans une dilution, $n(\text{soluté})$ apporté ne change pas : $C_o \cdot V_o = C_a \cdot V_s$</p> <p>D'où $C_o = \frac{C_a \cdot V_s}{V_o} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{2,2} = 11,36 \text{ mol.L}^{-1}$</p> <p>Le pourcentage massique est :</p> $\% \text{ en masse} = \frac{\text{masse soluté}}{\text{masse de la solution}} \times 100 = \frac{C_o \times V_o \times M(\text{acide lactique}) \times 100}{\rho(\text{so}) \times V_o} =$ $\frac{C_o \times M(\text{acide lactique}) \times 100}{\rho(\text{so}) \text{ en g/L}} = \frac{11,36 \times 90 \times 100}{1200} = 85,2 \%$	1
4.1		0.5
4.2	Une réaction se produit entre l'acide lactique (HA) et les ions carbonate (CO_3^{2-}) conduisant à la formation des ions HCO_3^- . Ces ions réagissent avec l'excès de HA produisant du CO_2 gazeux responsable de l'effervescence observée	0.75

Exercice 3 (7 points)

Préparation d'un savon

Question	Réponse	Note
1.1	$m = n(\text{NaOH}) \times M(\text{NaOH}) = C_b \times V_s \times M = 5 \times 0,1 \times 40 = 20 \text{ g}$	0.75
1.2	Le matériel indispensable: balance de précision ; fiole jaugée de 100 mL.	0.5
2.1.1	la formule semi-développée de l'acide oléique est: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$	0.5
2.1.2	la formule semi-développée du glycérol est: $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$	0.5
2.1	Le nom systématique du glycérol est: propan-1,2,3-triol	0.5
3.1	L'équation de cette réaction est : $\begin{array}{c} \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COO} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COO} - \text{CH} + 3 (\text{Na}^+ + \text{HO}^-) \rightarrow 3 (\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^- + \text{Na}^+) + \text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_{17}\text{H}_{33} - \text{COO} - \text{CH}_2 \end{array}$	1
3.2.1	b	0.5
3.2.2	b	0.5
3.3	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{savon})_{\text{expérimental}}}{n(\text{savon})_{\text{théorique}}} = \frac{n_1}{n_2}$ <p>avec $n_1 = m(\text{savon})_{\text{expérimental}} / M(\text{oléate de sodium}) = 82,6 / 304 = 0,27 \text{ mol}$ et $n_2 = 3 \cdot n(\text{A})_{\text{initial}} = 3 \cdot 0,10 = 0,30 \text{ mol}$. D'où $R = 0,90$ soit un rendement de 90%.</p>	1
3.4	Le savon est formé d'une queue lipophile et d'une tête hydrophile	0.5
3.5	Le savon est peu soluble dans l'eau : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}_{(s)} \rightleftharpoons \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}^- + \text{Na}^+$ La présence d'un excès d'ions Na^+ dans l'eau de mer déplace l'équilibre dans le sens 2, sens qui favorise la formation du savon solide ; par conséquent le pouvoir nettoyant du savon diminue.	0.75