

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم: 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 d'une réaction lente

Une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) réagit avec le magnésium métallique selon une réaction lente et totale, dont l'équation est la suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer, une masse $m = 0,12$ g de magnésium.

A l'instant $t = 0$, on y verse un volume $V = 100,0$ mL d'une solution (S) d'acide chlorhydrique de concentration C.

En utilisant une méthode appropriée, on détermine la quantité de dihydrogène gazeux dégagé $n(\text{H}_2)$ à différents instants t.

Les résultats sont groupés dans le tableau du **Document-1** :

t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
n (H ₂) 10 ⁻⁴ mol	8	14	18,8	22,2	25	26,8	28,2	29

Document-1

Données :

- Masse molaire du magnésium Mg est : $M = 24 \text{ g.mol}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à une température $T = 25^\circ \text{C}$.
- Les ions H_3O^+ sont les seules espèces chimiques à caractère acide dans le système réactionnel.

1. Préparation de la solution (S) d'acide chlorhydrique

La solution (S) est préparée en diluant 50 fois une solution (S_0) d'acide chlorhydrique.

Choisir, du **Document-2**, le lot qui permet de réaliser cette dilution avec précision. Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL	Bécher de 100 mL
Eprouvette graduée de 10 mL	Pipette jaugée de 10 mL	Pipette jaugée de 10 mL
Fiole jaugée de 500 mL	Fiole jaugée de 500 mL	Fiole jaugée de 250 mL

Document-2

2. Etude préliminaire

A la fin de la réaction, le pH de la solution obtenue est : $\text{pH} = 0,77$

2.1. Déduire que le magnésium est le réactif limitant.

2.2. Préciser si l'instant $t = 16$ min représente la fin de cette réaction.

3. Etude cinétique

3.1. Tracer la courbe représentant la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps : $n(\text{H}_2) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 16 \text{ min}]$

Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 1 min
en ordonnées : 1 cm pour $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

3.2. Déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

3.3. Choisir la bonne réponse. Justifier.

3.3.1. La vitesse de la réaction à un instant (t) notée v_r et la vitesse de disparition des ions H_3O^+ au même instant notée $v(\text{H}_3\text{O}^+)_t$ sont reliées par la relation suivante :

a) $v_r = \frac{v(\text{H}_3\text{O}^+)_t}{2}$

b) $v_r = 2v(\text{H}_3\text{O}^+)_t$

c) $v_r = v(\text{H}_3\text{O}^+)_t$

3.3.2. La vitesse de disparition des ions H_3O^+ à l'instant $t_1 = 6 \text{ min}$ est $v_1 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$.

La vitesse de disparition v_2 des ions H_3O^+ à $t_2 = 12 \text{ min}$ est :

a) $v_2 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

b) $v_2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

c) $v_2 = 0,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$

3.3.3. La réalisation de la même expérience ci-dessus à une température $T' > T$ (comme seule modification) donne un nombre de moles du dihydrogène H_2 , $n(\text{H}_2)$, à l'instant $t = 12 \text{ min}$:

a) $n(\text{H}_2) > 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

b) $n(\text{H}_2) < 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

c) $n(\text{H}_2) = 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Exercice 2 (6 points)

L'acide sulfamique

L'acide sulfamique est un solide blanc cristallin, utilisé comme détartrant pour le nettoyage d'un certain nombre d'appareils électroménagers et d'équipements industriels.

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement de l'acide sulfamique dans l'eau et de déterminer la composition massique de l'acide sulfamique dans un détartrant en poudre à base d'acide sulfamique.

Données :

- La masse molaire de l'acide sulfamique est : $M = 97,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à 25° C .

1. Comportement de l'acide sulfamique dans l'eau

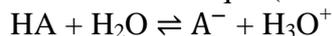
On dispose au laboratoire d'une solution (S) d'acide sulfamique de concentration molaire $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure le pH de la solution (S), on trouve $\text{pH}_{(S)} = 2,0$.

1.1. Calculer la concentration molaire en ions hydronium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans la solution (S).

1.2. Justifier que l'acide sulfamique est un acide fort.

1.3. Pour chacune des deux propositions suivantes, dans le cas où la proposition est vraie la justifier et dans le cas où elle est fautive la corriger.

1.3.1. L'équation de la réaction de l'acide sulfamique (noté HA) avec l'eau est:



1.3.2. Une dilution de 100 fois de la solution (S) fait augmenter son pH de 2 unités.

2. Détermination de la composition massique d'un détartrant

On prépare un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'une solution (S') à partir d'une masse $m = 1,00 \text{ g}$ d'un détartrant en poudre à base d'acide sulfamique.

On introduit un volume $V_a = 20,0$ mL de la solution (S') dans un bécher puis on 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'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de la solution basique nécessaire pour atteindre l'équivalence est $V_{bE} = 9,8$ mL.

- 2.1. Nommer la verrerie nécessaire pour ajouter la solution basique.
- 2.2. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire de l'acide sulfamique dans la solution (S').
- 2.4. Calculer la masse de l'acide sulfamique dans 1L de la solution (S').
- 2.5. Déduire le pourcentage massique de l'acide sulfamique dans ce détartrant.

Exercice 3 (7 points)

Propanoate d'isobutyle

Les esters de formule générale RCOOR' sont très répandus dans la nature. Beaucoup d'entre eux possèdent des odeurs agréables caractéristiques et contribuent de manière importante aux saveurs et odeurs de certains fruits, plantes et confiseries.

Le but de cet exercice est d'étudier la réaction de préparation du propanoate d'isobutyle d'odeur caractérisant le rhum

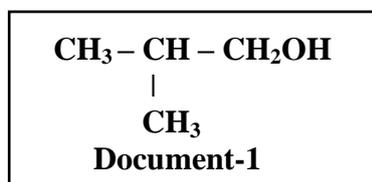
1. Etude de la structure de l'acide propanoïque

La formule moléculaire de l'acide propanoïque est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

- 1.1. Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.
- 1.2. Encercler et nommer le groupe fonctionnel de cet acide.

2. L'alcool isobutylique

La formule semi-développée de l'alcool isobutylique est donnée dans le **Document-1**



- 2.1. Donner le nom systématique de l'alcool isobutylique.
- 2.2. Identifier la classe de cet alcool.

3. Synthèse du propanoate d'isobutyle

Le propanoate d'isobutyle peut être préparé à partir de l'alcool isobutylique et de l'acide propanoïque.

- 3.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation du propanoate d'isobutyle.
- 3.2. Donner le nom systématique de l'ester formé.
- 3.3. On chauffe à reflux un mélange (M) équimolaire contenant 0,1 mol de l'alcool isobutylique et 0,1 mol d'acide propanoïque pendant 40 min et en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.
La masse de l'ester obtenue est 8,71 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 du propanoate d'isobutyle est : $M = 130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Document-2

3.3.1. Indiquer l'importance du chauffage à reflux.

3.3.2. Déterminer le rendement de cette réaction d'estérification à l'instant $t = 40 \text{ min}$.

3.3.3. Vérifier, qu'à cet instant, le système réactionnel est à l'état d'équilibre.

3.3.4. Un autre mélange réactionnel contenant 0,2 mol de l'alcool isobutylique et 0,2 mol d'acide propanoïque est chauffé à reflux.

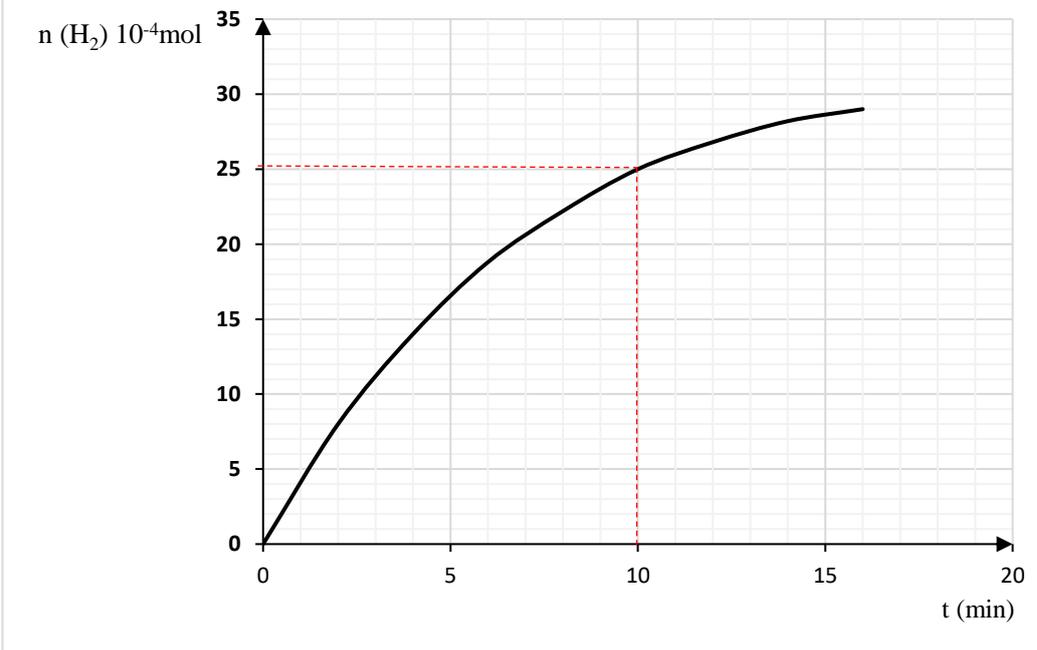
Répondre par vrai ou faux et corriger la proposition qui est fausse.

3.3.4.1. A l'équilibre, le rendement de cette réaction d'estérification est le même que celui de la réaction du mélange (M).

3.3.4.2. La masse de l'ester obtenu à l'équilibre est 8,71 g.

Exercice 1 (7points)

Etude cinétique d'une réaction lente

Partie de la Q.	Réponse	Note
1	Lors de la dilution la quantité du soluté apporté se conserve $F = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0}$ Pour $V = 500 \text{ mL}$; $V_0 = \frac{V}{F} = \frac{500}{50} = 10 \text{ mL}$ Alors on choisit le lot 2	1
2.1	Puisque le pH à la fin de la réaction est $0,77 < 7$ alors le milieu final est acide, par suite l'acide chlorhydrique est le réactif en excès et le magnésium sera le réactif limitant.	0,75
2.2	$n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,12}{24} = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ D'après les rapports stœchiométriques : $\frac{n(\text{Mg})_0}{1} = \frac{n(\text{H}_2)_\infty}{1}$ Alors $n(\text{H}_2)_\infty = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} > n(\text{H}_2)_{\text{à } t = 16 \text{ min}} = 29 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Donc $t = 16 \text{ min}$ n'est pas la fin de la réaction.	1
3.1	 <p>The graph plots the amount of hydrogen gas, $n(\text{H}_2)$ in 10^{-4} mol, on the y-axis (ranging from 0 to 35) against time, t in minutes, on the x-axis (ranging from 0 to 20). The curve starts at the origin (0,0) and rises steeply, then gradually levels off towards a maximum value of 30. A red dashed line is drawn from the point (10, 25) on the curve to the axes, indicating that at $t = 10 \text{ min}$, the amount of H_2 is $25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.</p>	1
3.2	Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle il y a formation de la moitié de la quantité du produit maximale $n(\text{H}_2)_{t_{1/2}} = \frac{n(\text{H}_2)_\infty}{2} = \frac{50 \cdot 10^{-4}}{2} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Ce qui correspond d'après le graphe à $t_{1/2} = 10 \text{ min}$	1
3.3.1	Choix : a Car D'après les rapports stœchiométriques : $V(\text{réaction}) = \frac{V(\text{disparition des ions } \text{H}_3\text{O}^+)}{2}$	0,75

3.3.2	$R = \frac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100$ <p>Or $n(\text{ester})_{\text{obtenu}} = \frac{m(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{M} = \frac{8,71}{130} = 0,067 \text{ mol}$</p> <p>Cherchons $n(\text{ester})_{\text{théorique}}$:</p> <p>Supposons que la réaction est totale, d'après les rapports stœchiométriques :</p> $R(\text{alcool}) = \frac{n(\text{alcool})}{1} = 0,1$ $R(\text{acide}) = \frac{n(\text{acide})}{1} = 0,1$ <p>Alors le mélange des réactifs est stœchiométrique</p> <p>Par suite $n(\text{ester})_{\text{théorique}} = n(\text{alcool}) = 0,1 \text{ mol}$</p> <p>Donc $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100 = \frac{0,067}{0,1} \times 100 = 67 \%$</p>	1
3.3.3	Puisque le mélange des réactifs est équimolaire et l'alcool est primaire et le rendement à l'équilibre est égale à 67% alors le système réactionnel est à l'état d'équilibre.	0,5
3.3.4.1	Vrai Car le nouveau mélange réactionnel avec le même alcool primaire est équimolaire.	0,75
3.3.4.2	Faux $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{obtenu}}}{n(\text{ester})_{\text{théorique}}} \times 100$ $n(\text{ester})_{\text{obtenu}} = \frac{R \times n(\text{ester})_{\text{théorique}}}{100} = \frac{67 \times 0,2}{100} = 0,134 \text{ mol}$ $m(\text{ester})_{\text{obtenu}} = n \cdot M = 0,12 \times 130 = 17,42 \text{ g}$	0,75

Partie spéciale SV

3.3.4.1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$	0,75
3.3.4.2	Réponse c Car la réaction d'estérification sera totale en remplaçant l'acide propanoïque par son dérivé chloré (le chlorure de propanoyle).	0,75