

الاسم:	مسابقة في الكيمياء
الرقم:	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 (6 points) Réaction d'estérification

On dispose de deux flacons dont les étiquettes portent les indications suivantes :

flacon (1) : acide (A) de formule $R - COOH$;

flacon (2) : alcool de formule C_3H_7OH .

Le but de cet exercice est d'identifier le contenu de chacun de ces deux flacons.

Données :

- Masse molaire en $g \cdot mol^{-1}$: $M_{(H)} = 1$; $M_{(C)} = 12$; $M_{(O)} = 16$.

- La valeur de la constante d'équilibre K_c de la réaction d'estérification :

* d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est $K_c = 4,2$;

* d'un acide carboxylique et d'un alcool secondaire est $K_c = 2,2$.

I- Identification de l'acide carboxylique (A)

La déshydratation de 1,48 g de (A), en présence de P_2O_5 comme agent déshydratant, conduit à la formation de l'anhydride de l'acide (A) et de 0,01 mol de H_2O .

1- Écrire l'équation de cette réaction de déshydratation.

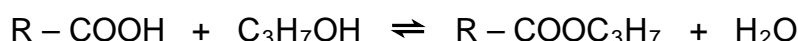
2- Déterminer la quantité de matière (nombre de moles) de (A). Déduire sa masse molaire.

3- Montrer que la formule moléculaire de (A) est $C_3H_6O_2$, sachant que R est un groupe alkyle.

4- Écrire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

II- Identification de l'alcool par estérification

On chauffe un mélange de l'acide (A) et de l'alcool pendant un certain temps. Il s'établit dans le milieu réactionnel de volume V, un équilibre homogène représenté par l'équation suivante :



On dose la quantité d'acide restant à l'équilibre, ce qui permet de déterminer la quantité de matière de chaque constituant du système à l'équilibre. Le résultat est donné dans le tableau suivant :

Constituant	$R - COOH$	C_3H_7OH	$R - COOC_3H_7$	H_2O
$n_{\text{équilibre}} \text{ (mol)}$	0,111	0,032	0,088	0,088

- 1- Préciser le rôle du chauffage dans cette réaction et son effet sur l'état d'équilibre.
- 2- Déterminer la constante d'équilibre K_c et déduire la classe de l'alcool utilisé.
- 3- Écrire la formule semi-développée de cet alcool et donner son nom.
- 4- Écrire la formule semi-développée de l'ester obtenu dans cette réaction et donner son nom.

Deuxième exercice (7 points) Solution d'ammoniac

L'ammoniac est commercialisé sous forme de solutions concentrées dans des flacons bruns.

Donnée :

- L'ammoniac est une base faible correspondant au couple : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

I- Dosage d'une solution commerciale d'ammoniac (S_0)

Pour doser une solution commerciale d'ammoniac, (S_0), on la dilue 100 fois pour obtenir une solution (S). On titre un volume $V_S = 20$ mL de la solution (S) en présence d'un indicateur coloré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,1$ mol.L⁻¹. Le volume ajouté de la solution acide pour atteindre l'équivalence est : $V_{aE} = 21,6$ mL.

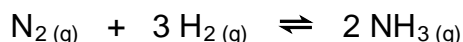
- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer la concentration de la solution (S). En déduire que celle de la solution (S_0) est $C_0 = 10,8$ mol.L⁻¹.
- 3- Préciser, en tenant compte des espèces présentes, la nature acido-basique du pH à l'équivalence.
- 4- Choisir, en justifiant, parmi les deux indicateurs donnés dans le tableau ci-dessous, celui qui convient le plus pour détecter l'équivalence.

Indicateur	Zone de virage
Rouge de méthyle	Rouge : 4,2 – 6,2 : jaune
Phénolphtaléine	Incolore : 8,2 – 10 : rouge violacé

- 5- Indiquer le changement de couleur observé lors du dosage.

II- Synthèse de l'ammoniac pour préparer (S_0)

L'ammoniac est synthétisé à partir d'un mélange constitué de n mol de N_2 et de $3n$ mol de H_2 . Cette réaction de synthèse est limitée. Elle est représentée par l'équation suivante :



- 1- On désigne par α le coefficient de conversion de N_2 à l'équilibre. Reproduire, sur la feuille des réponses, le tableau suivant et le compléter en fonction de n et de α :

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$	quantité de matière totale n_t
État initial (mol)	n	$3n$	0	
État d'équilibre (mol)				

- 2- P est la pression totale à l'équilibre. Donner, en fonction de α et de P, l'expression de la pression partielle de chaque constituant à l'équilibre.
 - 3- À l'équilibre, $P(\text{NH}_3) = 2 P(\text{N}_2)$.
- /
- a) Trouver la valeur de α .
 - b) En déduire la valeur de n nécessaire pour préparer 1 L de la solution (S_0) de concentration $C_0 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

Troisième exercice (7 points) Thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est un solide blanc. Il subit une dismutation en milieu fortement acide et il est utilisé comme réducteur dans le dosage des solutions de diiode.

Données :

- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M_{(\text{H})} = 1$; $M_{(\text{O})} = 16$; $M_{(\text{Na})} = 23$; $M_{(\text{S})} = 32$.

I- Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium

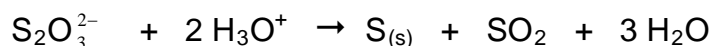
On souhaite préparer 500 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1- Déterminer la masse de thiosulfate de sodium hydraté nécessaire pour cette préparation.
- 2- Choisir, parmi la liste ci-après, le matériel nécessaire pour cette préparation.

- balance de précision	- pipettes jaugées : 10 et 20 mL
- béchers : 250 et 500 mL	- spatule
- fioles jaugées : 250 et 500 mL	- verre de montre
- burette	- éprouvettes graduées : 50 et 100 mL
- entonnoir	

II- Dismutation du thiosulfate de sodium

Au temps $t = 0$, on verse, dans un bécher contenant un volume $V = 40 \text{ mL}$ d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, un excès d'acide chlorhydrique concentré. Au cours du temps, on observe la formation progressive de fines particules solides. L'équation de cette réaction est :

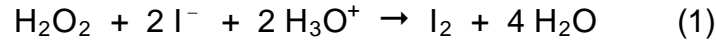


- 1- Montrer que la quantité de matière du soufre formé à la fin de la réaction est égale à $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- 2- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation de la quantité du soufre solide formé en fonction du temps : $n_{(\text{s})} = f(t)$ et passant par les points d'abscisses $t = 0$; $t_{1/2} = 1 \text{ min}$ et le point dont les coordonnées sont : $[t = 5 \text{ min et } n_{(\text{s})} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}]$.
Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 1 min ;
en ordonnées 1 cm pour $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- 3- Préciser l'évolution de la vitesse de formation du soufre au cours du temps. Déduire le facteur cinétique responsable de cette évolution

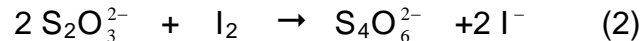
III- Dosage indirect de H₂O₂

Au temps $t = 0$, on introduit dans un bécher une solution de peroxyde d'hydrogène, un excès d'une solution d'iodure de potassium et d'acide sulfurique concentré.

Au cours du temps, on observe une coloration du milieu réactionnel qui devient de plus en plus foncée. L'équation de cette réaction est :



Dans le but de déterminer la quantité de H₂O₂ restante dans le milieu réactionnel à un instant donné t , on plonge le bécher dans un bain d'eau glacée. On dose, ensuite, le diiode formé par une solution de thiosulfate de concentration $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'empois d'amidon. L'équation de la réaction est :



- 1- Préciser l'intérêt de plonger le bécher du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.
- 2- Montrer qu'à l'instant t , on a la relation : $n_t = n_0 - \frac{C \cdot V_E}{2}$ où :
 $n_0 = n(\text{H}_2\text{O}_2)$ à $t = 0$;
 $n_t = n(\text{H}_2\text{O}_2)$ restant à l'instant t ;
 $C =$ concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée dans le dosage ;
 $V_E =$ volume de la solution de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence.
- 3- Calculer $V_{E\infty}$ qu'il faut ajouter pour doser le diiode formé à la fin de la réaction (1) ; sachant que $n_0 = 0,01 \text{ mol}$.
- 4- Expliquer la formation du trouble (fines particules solides) dans le bécher lorsque le volume ajouté de la solution de thiosulfate de sodium dépasse $V_{E\infty}$.

Barème de chimie
Premier exercice (6 points)
Réaction d'estérification

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1- L'équation de la réaction de déshydratation de R-COOH est : $2 R - COOH \rightarrow (R - CO)_2O + H_2O$	0,75	
2- D'après les coefficients stoechiométriques, on peut écrire : $n(RCOOH)_{\text{réagissant}} = 2 n(H_2O)_{\text{formé}} = 2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mol.}$	0,5	
La masse molaire est donnée par $M = \frac{m}{n} = \frac{1,48}{0,02} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$.	0,25	
3- Dans la formule R - COOH, R est un alkyle de formule C_nH_{2n+1} , dont la masse est $14n+1$. D'où : $M = 74 = 14n+1+12+32+1$. On tire $n = 2$ et la formule de (A) est $C_3H_6O_2$.	0,75	
4- La formule semi-développée de (A) est : CH_3-CH_2-COOH . Son nom est l'acide propanoïque.	0,25 0,25	
II- 1- Le chauffage diminue le temps au bout duquel on atteint l'équilibre .Il n'a aucun effet sur l'équilibre car la réaction est athermique.	2x0,25	
2- La constante d'équilibre est donnée par l'expression : $K_c = \frac{[R - COOC_3H_7].[H_2O]}{[R - COOH].[C_3H_7OH]}$	0,25	
a : $K_c = \frac{\frac{0,088}{V} \times \frac{0,088}{V}}{\frac{0,111}{V} \times \frac{0,032}{V}} = 2,18$. V est le volume du milieu réactionnel.	1	
En comparant la valeur de K_c avec les deux valeurs données (4,2 et 2,2) on déduit que l'alcool est secondaire.	0,5	
3- La formule semi-développée est $CH_3 - CHOH - CH_3$. C'est le propan-2-ol.	0,25 0,25	
4- La formule semi-développée de l'ester est : $CH_3 - CH_2 - \overset{\overset{O}{ }}{C} - O - \underset{\underset{CH_3}{ }}{CH} - CH_3$	0,25	
C'est le propanoate de 1-méthyléthyle.	0,25	

Deuxième exercice (7 points)
Solution d'ammoniac

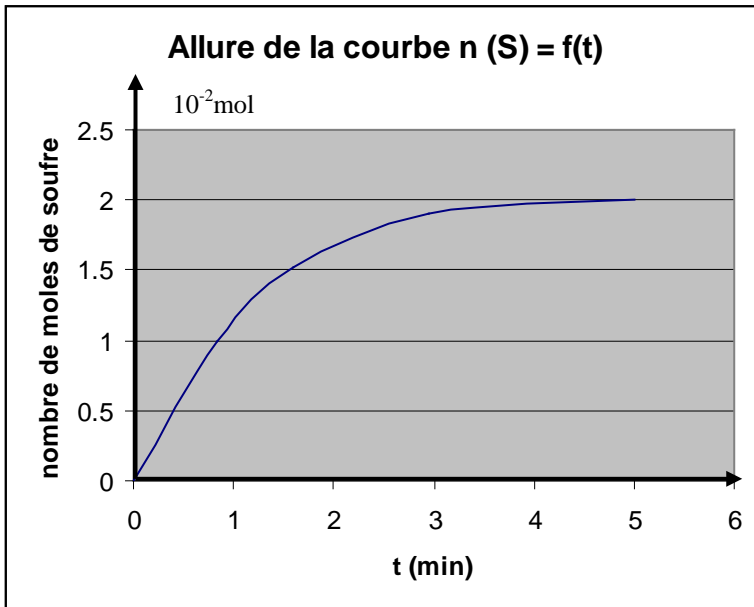
Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1- L'équation de la réaction de dosage est : $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	0,5	
2- À l'équivalence, on a : $n(NH_3)_{\text{dans } 20 \text{ mL de (S)}} = n(H_3O^+)_{\text{dans } 21,6 \text{ mL de l'acide}}$. On peut	0,25	

<p>écrire :</p> $C_{(S)} \times V_{(S)} = C_a V_{aE}. \text{ On tire : } C_{(S)} = \frac{0,1 \times 21,6}{20} = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}.$ <p>La solution (S) est obtenue en diluant 100 fois la solution (S₀), la concentration de (S₀) est alors : $C_0 = 100 \times C_{(S)} = 100 \times 0,108 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}.$</p> <p>3- Les espèces présentes à l'équivalence, autres que l'eau, sont NH₄⁺ et Cl⁻. Cl⁻ est indifférent, par contre NH₄⁺ est un acide faible, ce qui rend le milieu acide (pH < 7) à l'équivalence.</p> <p>4- Puisque le pH à l'équivalence est inférieur à 7, l'indicateur le plus convenable pour détecter l'équivalence est celui dont la zone de virage est limitée par des valeurs inférieures à 7 : le rouge de méthyle.</p> <p>5- D'abord la solution est jaune (solution (S) basique), elle devient rouge après l'équivalence.</p> <p>II-</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>N₂ (g)</th> <th>H₂ (g)</th> <th>NH₃ (g)</th> <th>n total (mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>État initial</td> <td>n</td> <td>3 n</td> <td>0</td> <td>4 n</td> </tr> <tr> <td>État d'équilibre</td> <td>n (1-α)</td> <td>3 n (1-α)</td> <td>2 n α</td> <td>2 n (2-α)</td> </tr> </tbody> </table> <p>2- Dans un mélange gazeux, la pression partielle $P_i = \frac{n_i}{n_t} \times P.$</p> <p>D'où : $P(N_2) = \frac{n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)},$</p> <p>$P(H_2) = \frac{3n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{3(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)}$ et</p> <p>$P(NH_3) = \frac{2n\alpha}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{2\alpha P}{2(2-\alpha)} = \frac{\alpha P}{(2-\alpha)}$</p> <p>3- La valeur de α qui vérifie la relation $P(NH_3) = 2 P(N_2)$ est donnée par la relation : $\frac{\alpha P}{(2-\alpha)} = 2 \frac{(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)}$. D'où : α = 0,5.</p> <p>4- Pour préparer 1 L de (S₀) on a besoin de 1 x 10,8 = 10,8 mol d'ammoniac. Or $n(NH_3) = 2 n\alpha$. On a alors : 10,8 = 2 n α = 2 n x 0,5 et n = 10,8 mol.</p>		N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)	n total (mol)	État initial	n	3 n	0	4 n	État d'équilibre	n (1-α)	3 n (1-α)	2 n α	2 n (2-α)	0,5 0,25 0,75 0,5 0,5 1 1,5 0,5 0,75	
	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)	n total (mol)													
État initial	n	3 n	0	4 n													
État d'équilibre	n (1-α)	3 n (1-α)	2 n α	2 n (2-α)													

Troisième exercice (7 points)
Thiosulfate de sodium

Réponse attendue	Note	Commentaire
<p>I-</p> <p>1- Pour préparer cette solution, on a besoin de $n = C \times V$ mol de thiosulfate hydraté de masse $m = C \times V \times M$, avec $M = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 + 2 \times 18 = 194 \text{ g.mol}^{-1}$. D'où : $m = 0,5 \times 500 \times 10^{-3} \times 194 = 48,5 \text{ g}.$</p> <p>2- Le matériel nécessaire à cette préparation comporte : balance de précision, fiole jaugée de 500mL, entonnoir, verre de montre et spatule.</p> <p>II-</p> <p>1- $n(S)$ à la fin de la réaction = $n(S_2O_3^{2-})_{\text{initial}} = C \times V = 0,4 \times 50 \times 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$</p>	0,75 1,25 0,5	

2- À $t = 0$, $n(S) = 0$ et à $t_{1/2}$, $n(S)_{\text{formé}} = \frac{n(S)_{\infty}}{2} = 1.10^{-2} \text{ mol}$



3- La valeur de la vitesse est égale à la pente de la tangente à la courbe : $n(S) = f(t)$ à tout instant t . L'observation montre que cette pente diminue lorsque le temps augmente. On tire alors que la vitesse diminue en fonction du temps.

En effet, lorsque le temps augmente la concentration des réactifs diminue ce qui fait diminuer la vitesse. La concentration des réactifs est alors le facteur cinétique responsable de cette variation de vitesse.

III-

1- L'intérêt de plonger le bécher du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée est de bloquer la réaction par abaissement brusque de la température.

2- D'après l'équation de la réaction (1), on a :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{réagissant}} = n(\text{I}_2)_{\text{formé}} = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{à } t=0} - n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{restant à } t}$$

$$n(\text{I}_2)_{\text{formé}} = n_0 - n_t$$

D'après l'équation de la réaction (2), on a :

$$n(\text{I}_2)_{\text{formé dans la réaction (1)}} = n(\text{I}_2)_{\text{réagissant dans (2)}} = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{versé}}}{2}$$

$$= \frac{C \times V_E}{2} \text{ . D'où :}$$

$$n_t = n_0 - \frac{C \times V_E}{2} \text{ .}$$

$$3- \text{À } t_{\infty} \quad n_t = 0 \Rightarrow n_0 - \frac{C \times V_{E\infty}}{2} = 0 \Rightarrow V_{E\infty} = \frac{2n_0}{C} =$$

$$\frac{2 \times 0,01}{0,5} = 0,04 \text{ L ou } 40 \text{ mL.}$$

4- Lorsque le volume de thiosulfate de sodium dépasse 40 mL, l'excès de thiosulfate se trouvant en milieu fortement acide subit la dismutation qui fait apparaître des fines particules solides de

soufre.		
---------	--	--