

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)
Cinétique chimique**

Dans une séance de travaux pratiques, on décide d'identifier deux composés organiques avant de réaliser l'étude cinétique de la réaction entre ces deux composés.

Ces deux composés sont des liquides et chacun d'eux se trouve dans un flacon dont l'étiquette porte les indications suivantes :

Acide carboxylique saturé non cyclique : HA

Flacon (1)

Monoalcool saturé non cyclique ; $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$

Flacon (2)

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

1- Identification de l'acide HA

On prélève du flacon (1) une masse $m = 5,0 \text{ g}$ d'acide HA et on la dissout dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume de $500,0 \text{ mL}$ d'une solution qu'on note (S_1).

On dose un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de (S_1) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration molaire $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

- 1.1- Déterminer la concentration molaire de la solution (S_1), sachant que le volume de base ajoutée à l'équivalence est $V_{bE} = 16,6 \text{ mL}$.
- 1.2- Déduire la masse molaire de l'acide HA.
- 1.3- Identifier l'acide HA.

2- Identification du contenu du flacon (2)

On réalise l'oxydation ménagée de l'alcool contenu dans le flacon (2) en présence d'un excès d'oxydant.

On obtient un composé organique qui donne un précipité jaune-orangé avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

- 2.1- Montrer que la formule brute de cet alcool est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
- 2.2- Identifier cet alcool.

3- Evolution temporelle

On maintient, à une température constante T, huit erlenmeyers numérotés 1, 2, 3...8, contenant chacun un mélange de 0,20 mol de l'acide HA et 0,20 mol de l'alcool du flacon (2).

Ces erlenmeyers sont tous préparés à l'instant $t = 0$ et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange.

On détermine la quantité d'ester formé après chaque dosage. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (heures)	1	2	3	4	5	6	7	15
n (ester) (10^{-2} mol)	4,5	7,8	10	11,2	11,7	12	12	12

3.1- Ecrire la formule semi-développée du composé organique obtenu dans cette réaction et nommer le.

3.2- 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 $[0 - 7 \text{ heures}]$.

Prendre les échelles suivantes :

2 cm pour 1 heure en abscisses et 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol en ordonnées.

3.3- Déterminer la vitesse de formation de l'ester à $t = 3$ heures.

3.4- On reprend l'étude cinétique réalisée ci-avant avec une seule modification : chaque erlenmeyer est préparé en mélangeant 0,20 mol de l'acide HA, 0,20 mol de l'alcool du flacon (2) et quelques gouttes d'un catalyseur (source d'ions H^+).

Tracer, sur le même graphe de la question 3.2-, l'allure de la courbe $n(\text{ester}) = g(t)$. Justifier.

Deuxième exercice (6 points)

Préparation d'un ester

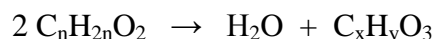
L'estérification est une réaction chimique durant laquelle il y a formation d'un groupe ester ($-COOR$), à partir d'un mélange d'alcool et d'acide carboxylique ou d'un dérivé de cet acide.

Dans cet exercice, on va aborder la préparation d'un ester à partir d'un acide carboxylique qu'on va noter (A).

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

1- Préparation d'anhydride d'acide

On chauffe un monoacide carboxylique (A) en présence d'un déshydratant fort P_2O_5 ; on obtient un anhydride d'acide (B) selon l'équation suivante :



1.1- Vérifier la relation suivante : $y = 2x - 2$.

1.2- Préciser l'intérêt de la présence de P_2O_5 dans cette transformation chimique.

1.3- Montrer que la formule moléculaire de l'anhydride (B) est $C_6H_{10}O_3$, sachant que le pourcentage massique de l'oxygène dans ce composé est 37 %.

1.4- Ecrire la formule semi-développée de l'anhydride et celle de l'acide de départ (A).

2- Réaction d'estérification

Donnée : Masse volumique du propan-1-ol, $\mu = 0,80 \text{ g / mL}$.

On introduit, dans un erlenmeyer propre et sec, un volume V_1 de propan-1-ol et un volume contenant 0,6 mol de l'anhydride (B). On place l'erlenmeyer dans un bain-marie de 60°C tout en agitant le mélange.

- 2.1- Ecrire l'équation de cette réaction, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques. Nommer l'ester formé.
- 2.2- Calculer le volume V_1 du propan-1-ol pour que le mélange initial des réactifs soit équimolaire.
- 2.3- Déduire la quantité maximale d'ester (en mol) qu'on peut obtenir à la fin de la réaction.
- 2.4- On reprend l'expérience, décrite ci-haut, et on remplace l'anhydride (B) par l'acide de départ (A). Choisir des valeurs suivantes :
0,6 mol, 0,40 mol et 0,67 mol, celle qui correspond à la quantité d'ester formé à la fin de la transformation chimique. Justifier.
- 2.5- Identifier un composé organique, autre que l'acide (A), qui peut remplacer l'anhydride (B) dans la préparation de cet ester.

Troisième exercice (7 points)

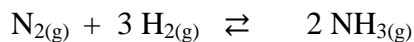
L'ammoniac NH_3

L'ammoniac, NH_3 , est un gaz incolore et irritant. Outre ses propriétés usuelles de réfrigérant, il sert à la synthèse de nombreux autres composés utilisés comme engrais...

Dans cet exercice, on va aborder sa synthèse industrielle ainsi que sa présence dans un produit d'entretien.

1- Synthèse industrielle de l'ammoniac

Dans l'industrie, la synthèse de l'ammoniac s'effectue en phase gazeuse selon l'équilibre suivant :



Dans un réacteur, on introduit un mélange de n mol de gaz N_2 et $3n$ mol de gaz H_2 en présence d'un catalyseur solide à base de fer métallique.

Cette synthèse est réalisée sous une pression $P = 250 \text{ bar}$ et à la température de 450°C .

- 1.1- Indiquer le type de cette catalyse. Justifier.
- 1.2- Donner la composition molaire du mélange obtenu à l'équilibre en fonction de n et α , où α est le coefficient de transformation de N_2 à l'équilibre.
- 1.3- Préciser comment faut-il agir sur la pression P pour augmenter le coefficient de transformation α du gaz diazote N_2 .

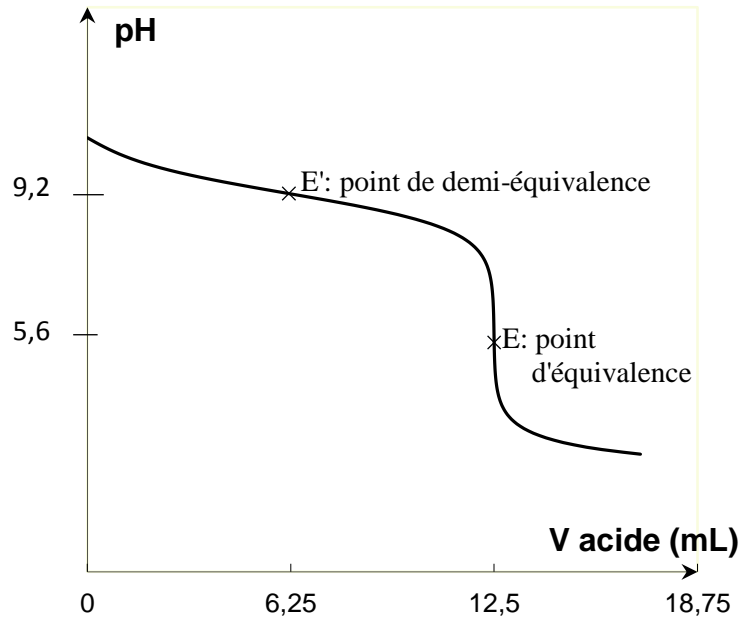
2- Produit d'entretien à base d'ammoniac

Une solution commerciale « *Ammoniaque Alkali* » est une solution d'ammoniac idéale pour nettoyer les tapis, enlever les taches de gras, raviver les couleurs de certains tissus...

Dans le but de déterminer le pourcentage massique de cette solution commerciale, on procède de la façon suivante :

- On dilue cette solution commerciale 650 fois ; la solution obtenue est notée (S).
- On réalise, à 25 °C, un dosage pH-métrique d'un volume $V_S = 10,0$ mL de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce dosage permet de tracer la courbe ci-contre représentant la variation du pH en fonction du volume de l'acide ajouté.



2.1- Tirer, du graphe, deux critères qui montrent que NH_3 est une base faible.

2.2- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

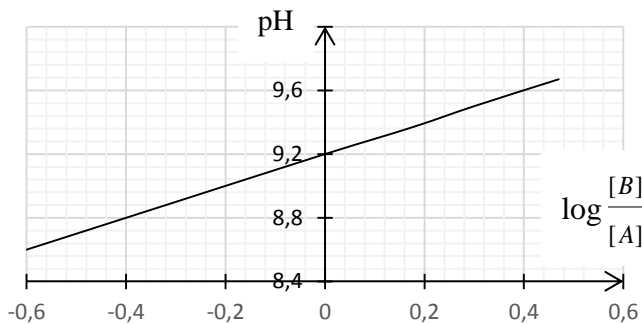
2.3- Déterminer la concentration molaire C_S de la solution (S) en ammoniac.

2.4- Déduire la concentration molaire de la solution commerciale « *Ammoniaque Alkali* » en ammoniac.

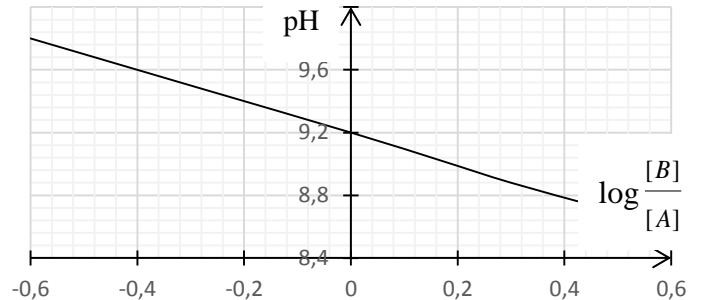
2.5- Calculer le pourcentage massique de l'ammoniac dans cette solution commerciale, sachant que sa masse volumique est égale à 0,92 g/mL. On donne : $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.6- Les concentrations molaires de l'ammoniac et de son acide conjugué étant respectivement désignées par [B] et [A] ; on représente graphiquement la variation du pH en fonction de $\log \frac{[B]}{[A]}$.

Choisir, des deux graphes suivants, celui qui correspond à cette variation. Justifier.



Graphe (a)



Graphe (b)

معيان التصحيح

Premier exercice (7 points)

Question	Réponse	Note
1.1	<p>A l'équivalence : $n(\text{OH}^-)$ ajouté = $n(\text{HA})$ apporté dans le bécher</p> $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$ <p>Concentration de la solution (S) est : $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{0,2 \cdot 16,6}{20} = 16,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$</p>	0.75
1.2	<p>$n(\text{HA})$ dans 500 mL de solution = $\frac{16,6}{2} \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.</p> <p>Masse molaire de l'acide : $M(\text{HA}) = \frac{m(\text{HA})}{n(\text{HA})} = \frac{5}{8,3 \cdot 10^{-2}} = 60,2 \text{ g.mol}^{-1}$.</p>	0.75
1.3	<p>HA est un acide alcanoïque, sa formule générale de est $C_nH_{2n}O_2$.</p> <p>$M(\text{HA}) = 14n + 32 = 60,2$; d'où $n = 2$.</p> <p>L'acide HA est l'acide éthanoïque de formule CH_3COOH.</p>	0.75
2.1	<p>La formule générale d'un monoalcool saturé non cyclique est $C_xH_{2x+1}OH$.</p> <p>$M(\text{alcool}) = 14x + 18 = 74$; d'où $x = 4$ et la formule brute de cet alcool est $C_4H_{10}O$.</p>	0.5
2.2	<p>Le produit de l'oxydation ménagée de l'alcool est une cétone car il donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.</p> <p>D'où l'alcool est secondaire. Sa formule est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$</p> <p>Son nom est le butan-2-ol.</p>	1
3.1	<p>la formule semi-développée du composé organique obtenu est :</p> $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$; son nom est l'éthanoate de 1-méthylpropyle.	0.5
3.2	<p>La courbe est :</p>	1

3.3	<p>La vitesse de formation de l'ester est : $v = \frac{dn(\text{ester})}{dt}$ à $t = 3$ heures.</p> <p>Elle est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse 3 heures. A(0 ; $5 \cdot 10^{-2}$ mol) et B(3 heures; $10 \cdot 10^{-2}$ mol)</p> $V = \tan \alpha = \frac{Y_B - Y_A}{X_B - X_A} = \frac{(10 - 5) \cdot 10^{-2}}{3} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}$	1
3.4	<p>La présence du catalyseur acide augmente la vitesse de cette réaction.</p> <p>A tout instant t, n (ester) formé (en présence de H^+) est supérieur que n (ester) formé (en absence de H^+).</p>	0.75

Deuxième exercice (6 points)

Question	Réponse	Note
1.1	D'après la conservation de la matière : $x = 2n$ et $y = 4n - 2$; donc $y = 2x - 2$.	0.5
1.2	P_4O_{10} est un fort déshydratant, absorbe l'eau formée dans la réaction de déshydratation de l'acide (A), déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'anhydride et rend la réaction totale.	0.5
1.3	D'après la loi des proportions définies, on a : $\frac{M(B)}{100} = \frac{3.16}{\%O}$; $M(B) = 14x + 46 = 129,7$; d'où $x = 6$ et la formule moléculaire de (B) est $C_6H_{10}O_3$.	0.75
1.4	La formule de (A) est : $CH_3 - CH_2 - COOH$. Celle de (B) est : $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3$.	0.5
2.1	L'équation de cette réaction est : $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow$ $CH_3 - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - COOH$. L'ester formé est le propanoate de propyle.	0.75 0.25
2.2	Mélange initial équimolaire $\Rightarrow n$ (alcool) initial est égal à 0,6 mol. Or $n(\text{alcool}) \text{ initial} = \frac{\mu(\text{alcool}) \times V_1}{M(\text{alcool})}$; avec $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\mu = 0,80 \text{ g / mL}$, On trouve $V_1 = 45 \text{ mL}$.	1
2.3	D'après la stœchiométrie de la réaction : $n(\text{ester}) \text{ maximal} = n(\text{alcool}) \text{ initial} = n(B) \text{ initial} = 0,6 \text{ mol}$	0.5
2.4	n (ester) à la fin de la transformation est 0,40 mol car la réaction correspondante est limitée et cette valeur est toujours inférieure à 0,6 mol.	0.75
2.5	Ce composé est le chlorure de propanoyle de formule : $CH_3 - CH_2 - COCl$.	0.5

Troisième exercice (7 points)

Question	Réponse	Note
1.1	Cette catalyse est hétérogène car le catalyseur et les réactifs forment deux phases : solide + gaz	0.5
1.2	N_2 : $n(1 - \alpha)$ mol ; H_2 : $3n(1 - \alpha)$ mol et NH_3 : $2n\alpha$ mol	1
1.3	Pour augmenter le coefficient de transformation α du gaz diazote N_2 , il faut manipuler de telle façon à favoriser le sens de formation de NH_3 (sens de diminution de n (mélange) gazeux) ; donc il faut augmenter la pression sous laquelle la synthèse est réalisée (principe de Le Chatelier).	1
2.1	Les deux critères sont : - La courbe présente 2 points d'inflexion. - Le pH à l'équivalence est inférieur à 7,0.	0.5
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	0.5
2.3	A l'équivalence : $n(H_3O^+) \text{ versé} = n(NH_3) \text{ apporté dans } V_S$ $C \cdot V_E = C_S \cdot V_S$ D'où la concentration de la solution (S) est : $C_S = \frac{C \cdot V_E}{V_S} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 12,5}{10} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.4	Concentration de la solution commerciale est : $C_0 = C_S \cdot F$ où F est le facteur de dilution. $C_0 = 0,01 \cdot 650 = 6,5 \text{ g.mol}^{-1}$	0.5
2.5	% massique de la solution commerciale en $NH_3 = \frac{C_0 \cdot M(NH_3)}{\mu(\text{solution}) \cdot 10}$ avec $\mu(\text{solution}) = 0,92 \text{ g/mL}$; d'où % en $NH_3 = 12,0 \%$	1
2.6	$pH(\text{mélange}) = pK_a(NH_4^+ / NH_3) + \log \frac{[B]}{[A]}$ Le graphe correspondant à cette variation est le graphe (a) car : - elle est une droite croissante (lorsque [B] augmente, celle de [A] diminue et $\log \frac{[B]}{[A]}$ augmente ; donc pH augmente). - elle passe par un point d'abscisse à l'origine égal à 9,2 qui est $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = \text{cte}$ (d'après la courbe $pH = f[V(\text{acide}) \text{ versé}]$).	1