

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)
Acide benzoïque et benzoate de sodium

L'acide benzoïque (C_6H_5COOH) et le benzoate de sodium (C_6H_5COONa) sont utilisés comme conservateurs alimentaires surtout dans les boissons rafraîchissantes sans alcool. Le but de cet exercice est l'étude du comportement de ces deux composés en solution aqueuse.

Données :

- Cette étude est réalisée à 25 °C.
- Solubilité de l'acide benzoïque : $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$.
- Masses molaires en g.mol^{-1} :
acide benzoïque $M_1 = 122$; benzoate de sodium $M_2 = 144$.
- Le benzoate de sodium est un composé ionique très soluble dans l'eau.
- Le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.
- $pK_a (C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$.

I- Solution aqueuse de benzoate de sodium

On dissout une masse $m = 0,36 \text{ g}$ de benzoate de sodium dans l'eau distillée de manière à obtenir un volume V d'une solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de cette solution est égal à 8,1.

- 1- Choisir, de la liste du matériel disponible citée ci-dessous, l'ensemble indispensable à cette préparation. (Un calcul préalable est nécessaire).
 - Balance de précision.
 - Epprouvettes graduées: 50, 100 et 250 mL.
 - Entonnoir.
 - Fioles jaugées : 50, 250 et 500 mL.
 - Spatule.
 - Verre de montre.
- 2- Écrire l'équation de la réaction entre l'ion benzoate et l'eau.
- 3- Déterminer le degré de conversion de l'ion benzoate en acide benzoïque.

II- Vérification de la solubilité de l'acide benzoïque

On introduit une masse m' d'acide benzoïque dans un bécher contenant de l'eau distillée. On agite le contenu du bécher; de petits grains restent en suspension. Après filtration du mélange, on obtient une solution qu'on note (S).

On dose un volume $V_a = 20 \text{ mL}$ de (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_b = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{bE} = 13,6 \text{ mL}$.

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- On dispose, au laboratoire, des deux indicateurs suivants :
 - Hélianthine dont la zone de virage est : rouge 3,1 – orange – 4,4 jaune.
 - Phénolphthaléine dont la zone de virage est : incolore 8,2 – rose – 10 rouge violacé.
- a) Choisir, en justifiant, l'indicateur convenable pour ce dosage.
- b) Expliquer comment détecter l'équivalence dans ce dosage.
- 3- Déterminer la concentration C_a de la solution (S).
- 4- Vérifier la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque ($s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$).

III- Préparation d'un mélange de deux solutions : acide benzoïque et benzoate de sodium

On mélange un volume V_1 d'une solution d'acide benzoïque de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume V_2 d'une solution de benzoate de sodium de concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient une solution tampon de volume $V = 300 \text{ mL}$ et de $\text{pH} = 4,0$.

- 1- Donner les caractéristiques de cette solution.
- 2- Déterminer V_1 et V_2 .

Deuxième exercice (7 points) Identification d'un ester

L'analyse d'un échantillon d'un ester (A) de formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ donne les pourcentages massiques suivants : $\text{C} = 54,5 \%$ et $\text{H} = 9,1 \%$.

L'objectif de cet exercice est l'identification de (A).

Donnée :

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$ et $M_{\text{O}} = 16$

I- Formule moléculaire et isomères de (A)

- 1- Déterminer la formule moléculaire de (A).
- 2- Écrire les formules semi-développées des esters isomères de (A).
- 3- Donner la formule semi-développée d'un isomère de fonction de (A) et donner son nom.

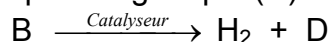
II- Réaction d'hydrolyse de (A)

On fait l'hydrolyse de $0,02 \text{ mol}$ de (A) avec $0,02 \text{ mol}$ de (H_2O), en présence d'un catalyseur convenable. On atteint un état d'équilibre chimique.

- 1- Écrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse en représentant (A) par $\text{R} - \text{COOR}'$.
- 2- Dresser un tableau qui représente l'état initial et l'état d'équilibre de cette hydrolyse en fonction de la quantité de matière, x , de l'alcool (B) formé à l'équilibre.
- 3- La constante d'équilibre de cette réaction d'hydrolyse est égale à $0,25$. Montrer que $x = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

III- Identification de (A)

La déshydrogénation catalytique, de la quantité de (B) formé à l'équilibre, conduit à la formation de 387 mg d'un composé organique (D) selon l'équation suivante :



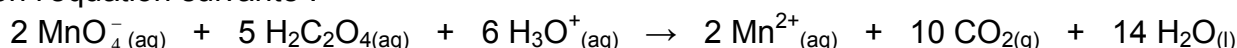
Le composé (D) réduit la liqueur de Fehling.

- 1- Préciser la famille de (D) et la classe de l'alcool (B).
- 2- Déterminer la masse molaire de (D) et celle de (B).
- 3- Dédurre les formules semi-développées de B, et A et donner leurs noms.

Troisième exercice (6 points)

Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate

Les ions permanganate (MnO_4^-) réagissent avec l'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) en milieu acide selon l'équation suivante :



où (MnO_4^-) est la seule espèce colorée dans ce milieu réactionnel.

Donnée : $MnSO_4$ est un composé ionique soluble dans l'eau.

I- Facteurs cinétiques

Pour étudier l'effet de quelques facteurs cinétiques sur la vitesse de cette réaction, on réalise les trois mélanges ci-dessous :

(Pour chacun des mélanges, la solution de permanganate de potassium est introduite à $t = 0$).

	Mélange (A)	Mélange (B)	Mélange (C)
$H_2C_2O_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
H_2SO_4 concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	0	60 mL	0
Température θ	20 °C	20 °C	40 °C
$KMnO_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
Δt	$\Delta t_{(A)} = 140 \text{ s}$	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(C)} = 22 \text{ s}$

Δt est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Interpréter la décoloration de la solution à la fin de la réaction.
- 2- En se référant aux résultats du tableau ci-dessus :
 - a) En comparant les états initiaux des mélanges :
 - A et B d'une part,
 - A et C d'autre part,indiquer le facteur cinétique étudié dans chaque cas.
 - b) Dédurre l'effet de chaque facteur sur la vitesse de la réaction.
 - c) Préciser la condition expérimentale la plus convenable qu'il faut assurer pour qu'on puisse doser la solution d'acide oxalique de concentration C_1 par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration C_3 .

II- Étude du mélange (B)

On réalise, à la même température $\theta = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, les deux mélanges suivants :
(Pour le mélange (D), la solution de permanganate de potassium et les grains de MnSO_4 sont introduits à $t = 0$)

	Mélange (B)	Mélange (D)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
H_2SO_4 concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	60 mL	60 mL
Température θ	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$20\text{ }^{\circ}\text{C}$
$\text{KMnO}_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
	-	Quelques grains de MnSO_4
Δt	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(D)} = 50 \text{ s}$

Δt est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Dédurre de cette étude le rôle des ions Mn^{2+} dans le mélange (D).
- 2- Calculer les concentrations initiales dans le mélange (B) : $[\text{MnO}_4^-]_0$ et $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$.
Dédurre la concentration des ions Mn^{2+} à $t = 190 \text{ s}$.
- 3- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$ dans (B) dans l'intervalle du temps (0 – 190 s).