

الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة: ساعتان
------------------	--

Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte trois pages numérotées de 1 à 3.

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants:

Premier exercice(6 points)

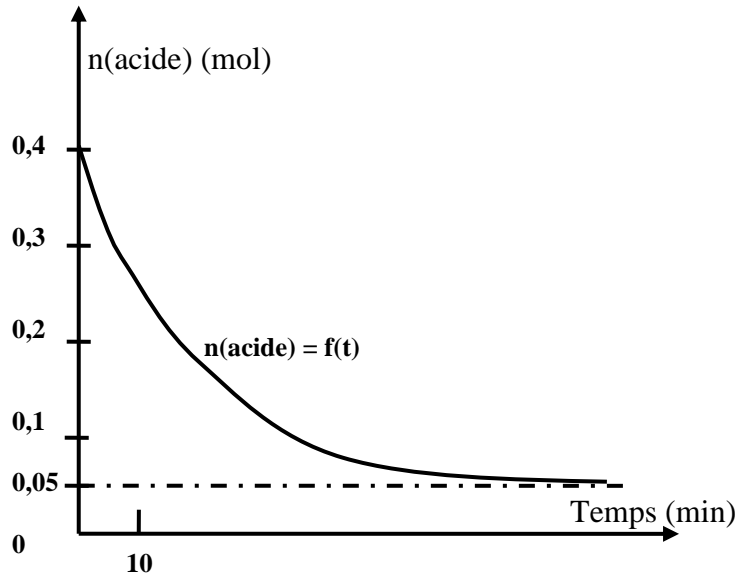
Synthèse d'un ester

L'odeur et la saveur des poires sont dues à l'ester synthétisé à partir de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol. On désire synthétiser cet ester de poire et étudier l'effet de certains facteurs sur le progrès de la réaction de cette synthèse.

Donnée : Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{acide éthanoïque}) = 60$; $M(\text{propan-1-ol}) = 60$.

1- Détermination de la constante K_c de la réaction de cette synthèse

À une température T_1 , on mélange 24 g d'acide éthanoïque, 60 g de propan-1-ol et quelques mL d'acide sulfurique concentré. Une réaction a lieu et l'équilibre est atteint à cette température. La variation du nombre de moles de l'acide éthanoïque est déterminée par une méthode appropriée. La courbe $n(\text{acide}) = f(t)$ est représentée par le graphique suivant :



- 1.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de l'ester de poire et donner le nom systématique de cet ester.
- 1.2- Préciser l'effet de l'acide sulfurique sur la vitesse de la réaction d'une part et sur son rendement d'autre part.
- 1.3- Déterminer la valeur de K_c à T_1 pour cette réaction d'estérification en se basant sur les informations fournies au début de l'exercice et sur le graphe ci-dessus.

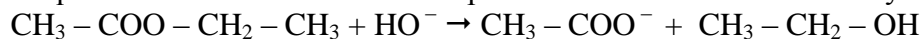
2- Effet de quelques facteurs sur le progrès de cette réaction de synthèse

- 2.1- L'expérience ci-dessus est répétée à une température $T_2 > T_1$ jusqu'à ce que l'équilibre soit établi (**en utilisant les mêmes quantités initiales des réactifs**).
Recopier le graphe ci-dessus sur la feuille de réponses. Sur le même graphe, tracer, en justifiant, l'allure de la nouvelle courbe $n(\text{acide}) = g(t)$ à T_2 .

- 2.2- La même expérience est répétée en remplaçant l'acide éthanóique par son anhydride acide.
- 2.2.1-Écrire la formule semi-développée de l'anhydride acide.
- 2.2.2-Donner deux avantages de remplacer l'acide par son anhydride.
- 2.2.3-L'utilisation de l'anhydride acide exige l'utilisation d'une verrerie sèche. Pourquoi cette précaution devrait-elle être prise ?

Deuxième exercice (7 points) Saponification de l'éthanoate d'éthyle

On considère l'équation de la réaction lente de saponification de l'éthanoate d'éthyle :



À l'instant $t = 0$, on maintient à 25°C des béchers identiques, contenant chacun un volume $V = 10\text{ mL}$ d'un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'hydroxyde de sodium. À des différentes dates, on dose les ions HO^- restants dans chaque bécher par une solution S d'acide chlorhydrique de concentration molaire $C_S = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un indicateur coloré convenable. On note x (en mL) le volume d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence dans chaque bécher.

Donnée :

- L'éthanoate d'éthyle et l'éthanol sont considérés neutres du point de vue acido-basique.
- $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

1- Étude du dosage

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 1.2- Préciser le caractère acido-basique du milieu dans le bécher à l'équivalence à $t > 0$.
- 1.3- Le dosage à $t = 0$ nécessite un volume $x = 50\text{ mL}$.
Déterminer la concentration initiale en ions HO^- .

2- Suivi cinétique de la formation de l'éthanol

- 2.1- Montrer que la quantité de matière de l'éthanol (en mol), peut s'exprimer, à l'instant t , par la relation : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = (50 - x)10^{-5}$. (x est exprimé en mL).
- 2.2- Donner la valeur de x à $t = 0$ et calculer la valeur qui manque dans le tableau ci-dessous :

t (min)	0	4	9	14	24	37	53	83	143
x (mL)		44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) (10^{-2}\text{ mmol})$	0	5,9	11,4	16,3	22,1	27,1	31,5	36,4	

- 2.3- Tracer la courbe $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps : $[0 - 143\text{ min}]$. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $4,0 \times 10^{-2}\text{ mmol}$ en ordonnées.
- 2.4- Déterminer le temps de demi- réaction.

3- Préparation d'une solution tampon

On considère le bécher où la réaction de saponification est terminée.

- 3.1- Indiquer les espèces chimiques présentes dans ce bécher.
- 3.2- On ajoute un volume V_S mL de la solution S d'acide chlorhydrique dans ce bécher.
- 3.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu. Calculer sa constante K_r .
- 3.2.2- Déterminer le volume V_S qu'il faut ajouter pour avoir une solution de $\text{pH} = 4,8$.

Troisième exercice (7 points)

L'eau de Javel

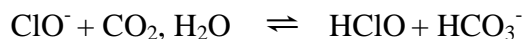
L'eau de Javel est une solution aqueuse de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium. L'ion hypochlorite, $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ est le constituant actif de l'eau de Javel et la base conjuguée de l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25°C.
- $\text{pK}_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$.
- $\text{pK}_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$.
- $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Masse molaire atomique du chlore : $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Le dichlore est un gaz toxique peu soluble dans l'eau.

1- Propriétés acido-basiques de l'eau de Javel

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction acido-basique entre l'ion hypochlorite et l'eau.
- 1.2- Déterminer le pH de la solution lorsque le degré de transformation de ClO^- dans cette réaction est 0,50.
- 1.3- Le dioxyde de carbone de l'air réagit avec l'ion hypochlorite selon l'équation suivante :



- 1.3.1- Déterminer la constante K_r de cette réaction.
- 1.3.2- Expliquer pourquoi l'eau de Javel est stockée dans des flacons bien bouchés.

2- Eau de Javel : danger !

Le pH d'un échantillon d'eau de Javel est amené à 2,0. Pour cette valeur de pH, une réaction a lieu selon l'équation suivante : $\text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

- 2.1- Identifier l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- dans l'eau de Javel de pH = 2.
- 2.2- Sur l'étiquette d'un détergent contenant de l'acide chlorhydrique, il est indiqué : "ne pas mélanger avec l'eau de Javel". Justifier cette indication.

3- Le traitement de l'eau de piscine par l'eau de Javel

Dans la plupart des piscines, l'eau de Javel est ajoutée pour détruire les bactéries nuisibles par les ions hypochlorite.

- 3.1- Pour que la désinfection soit efficace, il faut maintenir le pH de l'eau entre 7,0 et 7,6. Montrer qu'aucune des deux espèces, ClO^- et HClO , n'est prédominante dans l'eau de piscine dans l'intervalle de pH recommandé.
- 3.2- Pour que l'eau de piscine ne présente pas de danger, il faut que la concentration en masse de l'élément chlore (sous ses deux formes HClO et ClO^-) soit comprise entre 1 et 2 mg.L^{-1} . La concentration des ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ dans l'eau d'une piscine est $2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Vérifier que l'eau de cette piscine a une concentration acceptable de l'élément chlore, sachant que le pH de cette eau est 7,3.