

الاسم:
الرقم:مسابقة في مادة الكيمياء
المدة: ساعتان

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

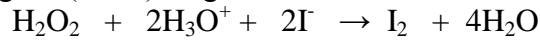
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants:

Premier exercice (6 points)

Réaction entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) réagit avec les ions iodure en milieu acide selon l'équation:

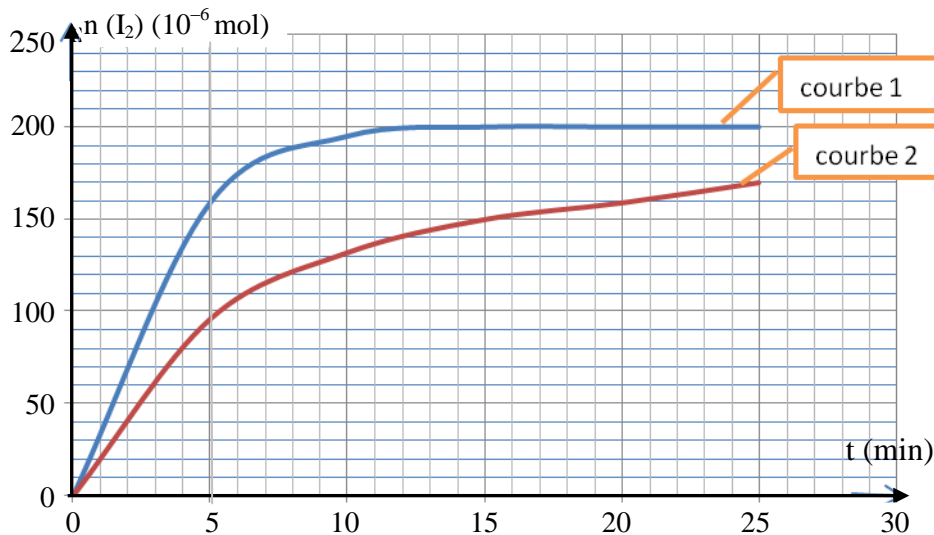


Pour étudier la cinétique de cette réaction lente et totale, on prépare à la même température θ , trois mélanges A, B et C dont la composition est donnée dans le tableau ci-dessous :

	Mélange A	Mélange B	Mélange C
Solution d'acide sulfurique (1 mol.L^{-1})	$V_1 = 10 \text{ mL}$	$V_1 = 10 \text{ mL}$	$V_1 = 10 \text{ mL}$
Solution de KI ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)	$V_2 = 18 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Solution de H_2O_2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)	$V_3 = 2 \text{ mL}$	$V_3 = 2 \text{ mL}$	$V_3 = 1 \text{ mL}$
Eau distillée	-	$V_4 = 8 \text{ mL}$	$V_4 = 9 \text{ mL}$

Dans les trois mélanges, l'acide sulfurique est en excès et H_2O_2 est introduit à la même date $t = 0$.

Les courbes 1 et 2 représentent respectivement la variation du nombre de moles du diiode (I_2) dans les mélanges A et B, dans l'intervalle de temps $[0 - 25 \text{ min}]$.



1- Facteurs cinétiques

1.1-En se référant au tableau et au graphe donnés ci-haut, justifier si la réaction dans chacun des mélanges A et B est terminée à la date $t = 25 \text{ minutes}$.

- 1.2- Préciser le facteur cinétique responsable de la différence entre les allures des deux courbes 1 et 2.
- 1.3- En partant des mélanges réactionnels A et B, proposer un moyen pour réduire la différence entre les allures des deux courbes 1 et 2.
- 1.4- On mesure la vitesse de formation de I_2 dans le mélange B à $t = 5$ min et à $t = 15$ min.
On trouve: $v = 2,77 \times 10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}$ et $v' = 12,3 \times 10^{-6} \text{ mol.min}^{-1}$.
Attribuer, en justifiant, à chaque date t la vitesse correspondante.

2- Étude du mélange C

- 2.1- Déterminer le nombre de moles du diiode (I_2) formé à la fin de la réaction dans le mélange C.
- 2.2- Reproduire, sur la feuille des réponses, l'allure des courbes 1 et 2, puis tracer sur le même graphique l'allure de la courbe 3, $n(I_2) = f(t)$, correspondant au mélange C. Justifier la réponse.

Deuxième exercice (7 points) Solution d'ammoniac

Sur l'étiquette d'une bouteille contenant une solution d'ammoniac, notée S_0 , on lit l'indication suivante : $C_0 = 10,9 \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée :

- L'ammoniac réagit avec l'eau selon l'équation suivante :
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$
- $pK_a (NH_4^+ / NH_3) = 9,2$
- Produit ionique de l'eau, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

1- Degré de transformation de l'ammoniac dans l'eau

On veut préparer 100 mL d'une solution S_1 d'ammoniac de concentration $C_1 = 1,09 \text{ mol.L}^{-1}$.

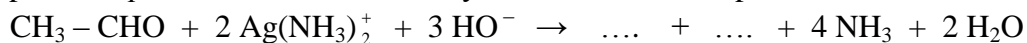
- 1.1- Déterminer le volume V_0 qu'il faut prélever de la solution S_0 pour réaliser cette préparation.
- 1.2- Décrire le mode opératoire à suivre pour réaliser cette préparation.
- 1.3- On mesure le pH de la solution S_1 ; on trouve $pH = 11,64$.
 - 1.3.1- Déterminer la concentration des ions HO^- dans la solution S_1 .
 - 1.3.2- Montrer que le degré de transformation de l'ammoniac, dans S_1 , est $\alpha = 4,0 \times 10^{-3}$.
 - 1.3.3- Déduire le pourcentage de NH_3 restant dans la solution S_1 .

2- Oxydation d'un aldéhyde

On ajoute la solution S_1 goutte à goutte dans une solution de nitrate d'argent. Un précipité se forme puis disparaît par l'addition d'un excès de la solution S_1 . On obtient, ainsi une solution de nitrate d'argent ammoniacal ou réactif de Tollens.

Dans un tube à essai contenant de l'éthanal, on ajoute du réactif de Tollens. Le tout est chauffé doucement au bain-marie.

- 2.1- Noter ce qu'on observe.
- 2.2- Compléter l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanal par le réactif de Tollens



- 2.3- Cette oxydation est qualifiée de ménagée. Justifier.

3- Préparation d'une solution tampon

Pour préparer une solution tampon basique, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ à la solution d'ammoniac S_1 .

3.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu.

3.2- Montrer que cette réaction est totale.

3.3- Déterminer le volume V_2 de la solution chlorhydrique qu'il faut ajouter au volume

$V_3 = 50 \text{ mL}$ de la solution S_1 pour avoir une solution tampon de $\text{pH} = 9,5$.

Troisième exercice (7 points)

L'acide salicylique

L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie des parfums et dans l'industrie pharmaceutique.

Le salicylate de méthyle, encore appelé essence de wintergreen, utilisé dans l'industrie des parfums, est préparé par la réaction entre l'acide salicylique et le méthanol en présence de l'acide sulfurique comme catalyseur.

L'acide acétylsalicylique (aspirine) est préparé par la réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride éthanóïque.

Donnée :

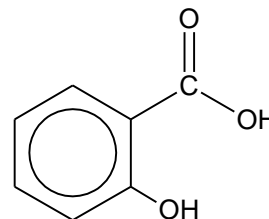
- Formule semi-développée de l'acide salicylique:

- Masse volumique du méthanol : $\rho = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

- Masse molaire en g.mol^{-1} :

$M(\text{acide salicylique}) = 138$; $M(\text{méthanol}) = 32$; $M(\text{salicylate de méthyle}) = 152$.

- Le rendement d'estérification d'un mélange initial équimolaire d'acide salicylique et de méthanol, à l'équilibre, est 66 %.



1- Réactions chimiques et groupes fonctionnels

1.1- Écrire, en utilisant des formules semi-développées, l'équation de la préparation de l'essence de wintergreen (réaction 1) et celle de la préparation de l'aspirine (réaction 2).

1.2- Nommer le groupe fonctionnel de la molécule de l'acide salicylique qui intervient dans la réaction 1 et celui qui intervient dans la réaction 2.

2- Préparation de l'essence de wintergreen

On introduit dans un ballon 27,6 g d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. On chauffe ce mélange à reflux pendant 90 min.

La masse de l'ester obtenue après extraction, lavage et séchage est 20,1 g

2.1- Dédurre une caractéristique de cette réaction de préparation de l'ester, à partir de la procédure décrite ci-haut.

2.2- Préciser si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses:

2.2.1- l'acide sulfurique permet d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement.

2.2.2- le chauffage à reflux augmente le rendement de la réaction.

2.3- Calculer la quantité de matière initiale (en mol) de chaque réactif.

2.4- Déterminer le rendement de la réaction de cette préparation de l'essence de wintergreen.

2.5- Vérifier si l'équilibre est atteint dans cette réaction au bout de 90 minutes de chauffage.