

الاسم:  
الرقم:مسابقة في 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)**  
**Étude d'un produit ménager : «Windex »**

L'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , en solution aqueuse est souvent utilisé dans le nettoyage. Le «Windex» est un produit ménager utilisé pour nettoyer les vitres. Le but de cet exercice est de doser l'ammoniac dans le « Windex » et préparer une solution tampon.  
Cette étude a été réalisée à 25 °C.

**Données :**

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_a$	0	9,2	14

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience est :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .
- Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau.

**I- Dilution d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique**

On dispose d'un flacon d'acide chlorhydrique commercial. Sur l'étiquette de ce flacon, on lit, entre autres, les indications suivantes :

Masse volumique :  $\rho = 1,12 \text{ g.mL}^{-1}$  ; % en masse = 32,13% ;  $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1- Montrer que la concentration molaire de cette solution, notée ( $S_0$ ), est  $C_0 = 9,86 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2- À partir de ( $S_0$ ), on prépare par dilution une solution (S) que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium. On trouve que la concentration de (S) est  $C_S = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On dispose des deux ensembles de verrerie suivants :

Ensemble (a) : fiole jaugée de 1000 mL, pipette graduée (au 1/10) de 10 mL, bécher de 50 mL.

Ensemble (b) : fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 2 mL, bécher de 50 mL.

Expliquer, pour chaque ensemble, s'il est convenable pour réaliser cette dilution.

**II- Dosage de la solution de « Windex »**

On réalise le dosage d'un volume  $V = 25 \text{ mL}$  de « Windex » par la solution (S) d'acide chlorhydrique en utilisant un pH-mètre.

Un extrait des résultats du dosage est donné dans le tableau suivant :

$V_{(S)}$ en mL	0	22	30
pH	10,2	5,2	2,4

$V_{(S)}$  est le volume versé de la solution (S) au cours du dosage.

- 1- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2- À l'équivalence on a :  $V_{(S)Équivalence} = 22 \text{ mL}$  et  $\text{pH}_{Équivalence} = 5,2$ .
  - a) Justifier le pH acide de la solution obtenue à l'équivalence.
  - b) Déterminer le volume du gaz ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de « Windex ».
- 3- Tracer l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(V_S)$  pour :  $0 \leq V_{(S)} \leq 30 \text{ mL}$ , tout en indiquant quatre points remarquables.  
Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 mL et ordonnées : 1 cm pour 1 unité du pH.

### **III- Préparation d'une solution tampon**

Le pH-mètre, déjà utilisé, a été étalonné à l'aide d'une solution tampon de  $\text{pH} = 7$  et d'une autre tampon basique. La deuxième solution a été épuisée et on désire préparer sur place une solution tampon basique de  $\text{pH} = 9,2$ .

On dispose d'une solution d'ammoniac de concentration  $C_b = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer le volume de la solution d'ammoniac  $V_b$  qu'il faut ajouter à un volume  $V_a = 60 \text{ mL}$  de la solution d'acide chlorhydrique pour préparer cette solution tampon.

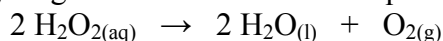
### **Deuxième exercice (6 points)** **Cinétique de la décomposition d'une eau oxygénée**

On se propose d'étudier, à  $25^\circ\text{C}$  et en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  comme catalyseur, la cinétique de décomposition d'une eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) vendue en pharmacie dans des flacons teintés.

Pour cela, on verse un volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'eau oxygénée stabilisée, de concentration molaire  $C = 0,893 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans une fiole de  $100 \text{ mL}$ . On place cette fiole sur une balance de précision.

À  $t = 0$ , on verse dans la fiole  $2 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de fer(III),  $(\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ NO}_3^-)$ .

Quelques instants plus tard, un abondant dégagement gazeux est observé, provenant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la réaction d'équation :



La balance indique une diminution de masse au cours du temps. On relève durant cette décomposition, la variation de masse  $\Delta m$  qui représente pratiquement la masse de dioxygène dégagé à tout instant  $t$ .

#### **Données :**

- Masse molaire :  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Le dioxygène gazeux est pratiquement insoluble dans l'eau.

### **I- Étude préliminaire**

- 1- Préciser comment sera affectée la vitesse de cette réaction de décomposition dans chacun des deux cas suivants :
  - a) réalisation de cette étude à la température de  $40^\circ\text{C}$  ;
  - b) dilution de l'eau oxygénée utilisée ci-dessus.
- 2- Montrer, qu'à chaque instant, que le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t$ , et la variation de masse  $\Delta m$  (exprimée en grammes) sont reliés par la relation suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}$$

## II- Étude cinétique

On groupe dans le tableau ci-après, le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à différents instants  $t$  :

t(min)	0	2	3	4	8	10	15	20	30	35	40
n( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ( $10^{-2}\text{mol}$ )	4,46	4,46	4,33	4,15	3,33	2,90	2,17	1,83	1,43	1,27	1,21

- 1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 min ; ordonnées : 5 cm pour  $1,00 \times 10^{-2}$  mol.
- 2- Déterminer la vitesse moyenne de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ , entre les deux instants  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 25$  min.
- 3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 4- Après un certain temps  $t$ , on note une valeur de  $\Delta m$  égale à 713 mg.  
Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à cet instant  $t$ .

### Troisième exercice (7 points)

#### Identification d'un alcool et quelques réactions des alcools

L'analyse d'un monoalcool (A), à chaîne carbonée saturée et non cyclique, a montré que le pourcentage en masse d'oxygène est égal à 26,67 %.

#### Donnée :

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

#### Remarque :

Utiliser les formules semi-développées des composés organiques pour écrire les équations des réactions.

### I- Détermination de la formule moléculaire de (A)

- 1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .
- 2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A).

### II- Identification de (A)

- 1- L'oxydation ménagée de (A), à l'aide d'une technique adéquate et en utilisant une solution acidifiée de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), conduit à un composé (B) qui donne un test positif avec la 2,4 – DNPH et un test négatif avec la liqueur de Fehling. Identifier (B) et (A).
- 2- Écrire l'équation de cette réaction, sachant, qu'en milieu acide, les ions dichromate sont réduits en ions chrome (III)  $\text{Cr}^{3+}$ .

### III- Du menthol à la menthone

La menthone est un constituant des huiles essentielles de diverses espèces de menthe. Elle peut être obtenue par une réaction d'oxydation ménagée du menthol qui a une odeur prononcée de menthe. Ces deux composés ont les formules semi-développées suivantes :

Justifier l'utilisation d'une oxydation ménagée pour préparer la menthone à partir du menthol.

#### IV- Réaction d'estérification de (A)

On fait réagir 0,2 mol d'acide éthanóique avec 0,2 mol de (A) en présence de quelques mL d'acide sulfurique concentré. Après un temps suffisamment long, on constate que la quantité de l'ester, dans le mélange homogène résultant, ne varie plus et qu'elle est égale à 0,12 mol.

- 1- Écrire l'équation de la réaction.
- 2- Montrer que le pourcentage d'estérification de cette réaction est 60 %.
- 3- On réalise, dans les mêmes conditions expérimentales, trois expériences dont les états initiaux sont donnés dans le tableau suivant :

N° de l'expérience	n <sub>acide éthanóique</sub> (mol)	n <sub>(A)</sub> (mol)	n <sub>ester</sub> (mol)	n <sub>eau</sub> (mol)
1 <sup>ère</sup>	1	1	0	0
2 <sup>ème</sup>	2	1	0	0
3 <sup>ème</sup>	1	1	0,5	0

Montrer qu'à chacune de ces trois expériences correspond un des trois graphes ci-dessous.

Graphe (a)

Graphe (b)

Graphe (c)

- 4- Préciser si la limite de la réaction d'estérification serait altérée par une élévation modérée de la température.