

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 (6 points)**  
**Réaction d'estérification**

On dispose de deux flacons dont les étiquettes portent les indications suivantes :

flacon (1) : acide (A) de formule  $R - COOH$  ;

flacon (2) : alcool de formule  $C_3H_7OH$ .

Le but de cet exercice est d'identifier le contenu de chacun de ces deux flacons.

**Données :**

- Masse molaire en  $g \cdot mol^{-1}$  :  $M_{(H)} = 1$  ;  $M_{(C)} = 12$  ;  $M_{(O)} = 16$ .
- La valeur de la constante d'équilibre  $K_c$  de la réaction d'estérification :
  - \* d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est  $K_c = 4,2$  ;
  - \* d'un acide carboxylique et d'un alcool secondaire est  $K_c = 2,2$ .

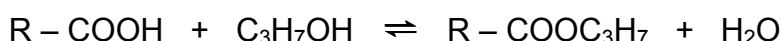
**I- Identification de l'acide carboxylique (A)**

La déshydratation de 1,48 g de (A), en présence de  $P_2O_5$  comme agent déshydratant, conduit à la formation de l'anhydride de l'acide (A) et de 0,01 mol de  $H_2O$ .

- 1- Écrire l'équation de cette réaction de déshydratation.
- 2- Déterminer la quantité de matière (nombre de moles) de (A). Déduire sa masse molaire.
- 3- Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $C_3H_6O_2$ , sachant que R est un groupe alkyle.
- 4- Écrire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

**II- Identification de l'alcool par estérification**

On chauffe un mélange de l'acide (A) et de l'alcool pendant un certain temps. Il s'établit dans le milieu réactionnel de volume V, un équilibre homogène représenté par l'équation suivante :



On dose la quantité d'acide restant à l'équilibre, ce qui permet de déterminer la quantité de matière de chaque constituant du système à l'équilibre. Le résultat est donné dans le tableau suivant :

Constituant	$R - COOH$	$C_3H_7OH$	$R - COOC_3H_7$	$H_2O$
n équilibre (mol)	0,111	0,032	0,088	0,088

- 1- Préciser le rôle du chauffage dans cette réaction et son effet sur l'état d'équilibre.
- 2- Déterminer la constante d'équilibre  $K_c$  et déduire la classe de l'alcool utilisé.
- 3- Écrire la formule semi-développée de cet alcool et donner son nom.
- 4- Écrire la formule semi-développée de l'ester obtenu dans cette réaction et donner son nom.

### Deuxième exercice (7 points) Solution d'ammoniac

L'ammoniac est commercialisé sous forme de solutions concentrées dans des flacons bruns.

#### Donnée :

- L'ammoniac est une base faible correspondant au couple :  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

#### **I- Dosage d'une solution commerciale d'ammoniac ( $S_0$ )**

Pour doser une solution commerciale d'ammoniac, ( $S_0$ ), on la dilue 100 fois pour obtenir une solution (S). On titre un volume  $V_S = 20 \text{ mL}$  de la solution (S) en présence d'un indicateur coloré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume ajouté de la solution acide pour atteindre l'équivalence est :  $V_{aE} = 21,6 \text{ mL}$ .

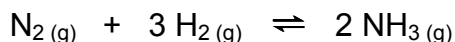
- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Déterminer la concentration de la solution (S). En déduire que celle de la solution ( $S_0$ ) est  $C_0 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3- Préciser, en tenant compte des espèces présentes, la nature acido-basique du pH à l'équivalence.
- 4- Choisir, en justifiant, parmi les deux indicateurs donnés dans le tableau ci-dessous, celui qui convient le plus pour détecter l'équivalence.

Indicateur	Zone de virage
Rouge de méthyle	Rouge : 4,2 – 6,2 : jaune
Phénolphthaléine	Incolore : 8,2 – 10 : rouge violacé

- 5- Indiquer le changement de couleur observé lors du dosage.

#### **II- Synthèse de l'ammoniac pour préparer ( $S_0$ )**

L'ammoniac est synthétisé à partir d'un mélange constitué de  $n \text{ mol}$  de  $\text{N}_2$  et de  $3 n \text{ mol}$  de  $\text{H}_2$ . Cette réaction de synthèse est limitée. Elle est représentée par l'équation suivante :



- 1- On désigne par  $\alpha$  le coefficient de conversion de  $\text{N}_2$  à l'équilibre.  
Reproduire, sur la feuille des réponses, le tableau suivant et le compléter en fonction de  $n$  et de  $\alpha$  :

	$\text{N}_2 (\text{g})$	$\text{H}_2 (\text{g})$	$\text{NH}_3 (\text{g})$	quantité de matière totale $n_t$
État initial (mol)	$n$	$3 n$	0	
État d'équilibre (mol)				

- 2- P est la pression totale à l'équilibre. Donner, en fonction de  $\alpha$  et de P, l'expression de la pression partielle de chaque constituant à l'équilibre.
  - 3- À l'équilibre,  $P(\text{NH}_3) = 2 P(\text{N}_2)$ .
- /
- a) Trouver la valeur de  $\alpha$ .
  - b) En déduire la valeur de  $n$  nécessaire pour préparer 1 L de la solution ( $S_0$ ) de concentration  $C_0 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Troisième exercice (7 points) Thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium hydraté ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est un solide blanc. Il subit une dismutation en milieu fortement acide et il est utilisé comme réducteur dans le dosage des solutions de diiode.

#### Données :

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_{(\text{H})} = 1$  ;  $M_{(\text{O})} = 16$  ;  $M_{(\text{Na})} = 23$  ;  $M_{(\text{S})} = 32$ .

#### I- Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium

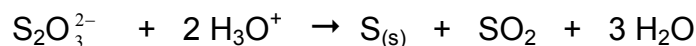
On souhaite préparer 500 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1- Déterminer la masse de thiosulfate de sodium hydraté nécessaire pour cette préparation.
- 2- Choisir, parmi la liste ci-après, le matériel nécessaire pour cette préparation.
 

- balance de précision	- pipettes jaugées : 10 et 20 mL
- béchers : 250 et 500 mL	- spatule
- fioles jaugées : 250 et 500 mL	- verre de montre
- burette	- éprouvettes graduées : 50 et 100 mL
- entonnoir	

#### II- Dismutation du thiosulfate de sodium

Au temps  $t = 0$ , on verse, dans un bécher contenant un volume  $V = 40 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , un excès d'acide chlorhydrique concentré. Au cours du temps, on observe la formation progressive de fines particules solides. L'équation de cette réaction est :

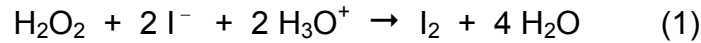


- 1- Montrer que la quantité de matière du soufre formé à la fin de la réaction est égale à  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- 2- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation de la quantité du soufre solide formé en fonction du temps :  $n_{(\text{s})} = f(t)$  et passant par les points d'abscisses  $t = 0$  ;  $t_{1/2} = 1 \text{ min}$  et le point dont les coordonnées sont :  $[t = 5 \text{ min et } n_{(\text{s})} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}]$ .  
Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 1 min ;  
en ordonnées 1 cm pour  $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- 3- Préciser l'évolution de la vitesse de formation du soufre au cours du temps.  
Déduire le facteur cinétique responsable de cette évolution

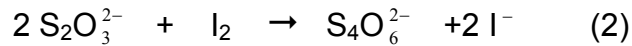
### III- Dosage indirect de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Au temps  $t = 0$ , on introduit dans un bécher une solution de peroxyde d'hydrogène, un excès d'une solution d'iodure de potassium et d'acide sulfurique concentré.

Au cours du temps, on observe une coloration du milieu réactionnel qui devient de plus en plus foncée. L'équation de cette réaction est :



Dans le but de déterminer la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restante dans le milieu réactionnel à un instant donné  $t$ , on plonge le bécher dans un bain d'eau glacée. On dose, ensuite, le diiode formé par une solution de thiosulfate de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'empois d'amidon. L'équation de la réaction est :



1- Préciser l'intérêt de plonger le bécher du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.

2- Montrer qu'à l'instant  $t$ , on a la relation :  $n_t = n_0 - \frac{C \cdot V_E}{2}$  où :

$n_0 = n(\text{H}_2\text{O}_2)$  à  $t = 0$  ;

$n_t = n(\text{H}_2\text{O}_2)$  restant à l'instant  $t$  ;

$C$  = concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée dans le dosage ;

$V_E$  = volume de la solution de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence.

3- Calculer  $V_{E\infty}$  qu'il faut ajouter pour doser le diiode formé à la fin de la réaction (1) ; sachant que  $n_0 = 0,01 \text{ mol}$ .

4- Expliquer la formation du trouble (fines particules solides) dans le bécher lorsque le volume ajouté de la solution de thiosulfate de sodium dépasse  $V_{E\infty}$ .