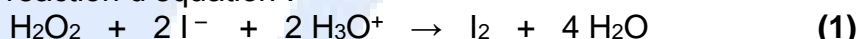




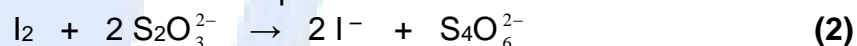
Premier exercice (11 points)

Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse d'une réaction

L'objectif de cet exercice est l'étude de l'influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide, selon la réaction d'équation :



Pour réaliser cette étude, on dose la diode formée au cours du temps lors de deux expériences, selon la réaction d'équation :



I- Préparation de deux mélanges réactionnels

Expérience 1

Le mélange réactionnel est obtenu en dissolvant dans l'eau $1,0 \times 10^{-3}$ mol de peroxyde d'hydrogène, $2,0 \times 10^{-3}$ mol d'iodure de potassium et une quantité suffisante d'acide sulfurique pour avoir une solution de volume total égal à 100 mL.

Expérience 2

Le mélange réactionnel ayant un volume de 100 mL et les concentrations suivantes : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{I}^-]_0 = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans les deux expériences la concentration des ions H_3O^+ , voisine de 1 mol.L^{-1} , pourra être considérée comme constante. Ces deux expériences ont été réalisées à la même température.

- 1- Calculer la concentration de H_2O_2 et celle de I^- dans le mélange réactionnel de l'expérience 1.
- 2- Vérifier si les réactifs, H_2O_2 et I^- , dans les deux mélanges réactionnels sont dans les rapports stœchiométriques.

II- Exploitation des résultats de l'étude cinétique

Les résultats de cette étude sont groupés dans le tableau suivant :

Temps (min)	10	20	40	60	80	100	120	180	240	300	360
Ex1 : $[\text{I}_2] \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,2	0,4	0,74	1,07	1,4	1,7	2,0	2,65	3,25	3,75	4,2
Ex2 : $[\text{I}_2] \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	0,8	1,5	2,8	3,9	4,9	5,7	6,5	8,4	9,8	11	11,8

- 1- Tracer, sur le même graphique, les deux courbes $[\text{I}_2] = f(t)$ et $[\text{I}_2] = g(t)$ relatives respectivement aux deux expériences 1 et 2.
Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 20 min et en ordonnées : 1 cm pour $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. (Chaque division horizontale ou verticale de la feuille des réponses correspond à 0,5 cm).
- 2- Déterminer la vitesse de formation du diode à l'instant $t = 150 \text{ min}$ dans chacune des deux expériences.



- 3- Comparer les valeurs trouvées dans la question 2 et conclure.
- 4- Vérifier si le temps de demi-réaction, dans chacune de deux expériences, est atteint ou non dans l'intervalle du temps 0 – 360 min.
- 5- Indiquer un autre facteur cinétique susceptible de modifier la vitesse de formation du diode.

Deuxième exercice (10 points)

Identification d'un composé organique

L'identification d'un composé organique commence par la détermination de sa formule moléculaire suivie par l'étude de certaines de ses propriétés.

Donnée : Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$

I- Détermination de la formule du composé (A)

Un composé organique (A) de formule moléculaire $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$, a pour composition centésimale en masse : C : 64,86% et H : 13,51%.

- 1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
- 2- (A) est un alcool, écrire les formules semi - développées de ses isomères.
- 3- (A) réagit avec le dioxygène de l'air en présence du cuivre comme catalyseur pour donner (B) qui réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réagit pas avec le réactif de Schiff. Identifier (A).
- 4- (A) subit la déshydratation pour donner l'eau et les trois composés (C), (D) et (F). (F) est oxygéné, (D) est majoritaire par rapport à (C). Identifier (C), (D) et (F).

II- Réaction de (A) avec l'acide acétique

À la température ambiante, (A) est un liquide de masse volumique $\rho = 0,74 \text{ g.mL}^{-1}$. On mélange 40,0 mL de (A) avec 24,0 g d'acide acétique (acide éthanóïque) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté à un chauffage à reflux pendant une trentaine de minutes.

- 1- Écrire l'équation de la réaction tout en utilisant les formules semi-développées pour les composés organiques.
- 2- Le dosage de l'acide, après refroidissement, prouve la présence de 0,20 mol d'acide. Préciser si le mélange atteint l'état d'équilibre sachant que sa constante $K_c = 2,25$



Concours entrée 2007-2008

Durée: 1 heure

Solution de Chimie

Premier exercice (10 points)

Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse d'une réaction

I- Préparation des deux mélanges réactionnels

1- La concentration molaire est donnée par : $C = \frac{n_{\text{soluté}}(\text{initial})}{V_{\text{solution}}}$. Ainsi, on trouve :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initiale}} = \frac{1,0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et}$$

$$C_{\text{KI}} = [\text{I}^-]_{\text{initiale}} = \frac{2,0 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

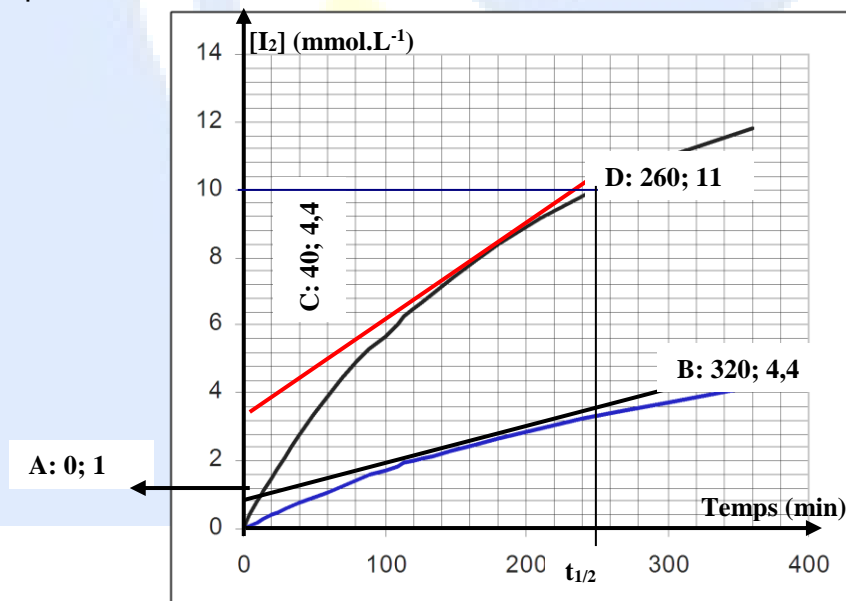
(1 point)

2- Dans les deux mélanges, on a : $\frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{initial}}}{1} = \frac{n(\text{I}^-)_{\text{initial}}}{2}$. Donc les deux réactifs (H_2O_2 et I^-) sont dans les rapports stœchiométriques.

(1 point)

II- Exploitation des résultats de l'étude cinétique

1- Voir le graphique ci-dessous :



(2 points)



2- La vitesse de formation de I_2 à l'instant $t = 150$ min est définie par :

$V(I_2)_{150} = \frac{d[I_2]}{dt}$. Sa valeur est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe

($[I_2] = f(t)$ et $[I_2] = g(t)$) au point de la courbe d'abscisse $t = 150$ min. D'où :

$$V_1(I_2)_{150} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = \frac{(4,4 - 1) \times 10^{-3}}{320 - 0} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ et}$$

$$V_2(I_2)_{150} = \frac{y_D - y_C}{x_D - x_C} = \frac{(11 - 4,4) \times 10^{-3}}{260 - 40} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}. \quad (2 \text{ points})$$

3- On remarque que dans le cas où les concentrations des réactifs sont plus grandes la vitesse de formation de I_2 au même instant est plus grande. On tire alors que la concentration d'un réactif est un facteur cinétique. Lorsque cette concentration augmente la vitesse de la réaction augmente. **(1 point)**

4- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel la moitié de $[I_2]_{\infty}$ se forme. $[I_2]_{\infty} = [H_2O_2]_0$

Pour la première expérience $t_{1/2}$ correspond à une concentration

$$[I_2]_{t_{1/2}(1)} = \frac{1 \times 10^{-2}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Dans l'intervalle du temps donné dans le tableau}$$

(0 ; 360 min) on n'est pas arrivé à cette concentration de I_2 . On ne peut pas donc déterminer le temps de demi-réaction dans la première expérience pour les valeurs données.

Pour la deuxième expérience $t_{1/2}$ correspond à une concentration

$$[I_2]_{t_{1/2}(2)} = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ On trouve } t_{1/2}(2) = 250 \text{ min}. \quad (2 \text{ points})$$

5- La température est un autre facteur cinétique. La vitesse de la réaction augmente lorsque la température augmente. **(1 point)**

Deuxième exercice (10 points) Identification d'un composé organique

I- Détermination du composé

1- Détermination de la formule moléculaire de (A):

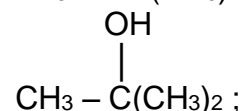
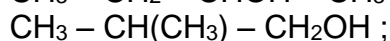
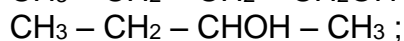
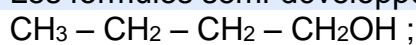
Le pourcentage massique d'oxygène est : $100 - (64,86 + 13,51) = 21,63$.

La loi des proportions définies permet d'écrire : $\frac{12x}{64,86} = \frac{y}{13,51} = \frac{16}{21,63}$.

On tire alors : $x = \frac{64,86 \times 16}{12 \times 21,63} = 4$ et $y = \frac{13,51 \times 16}{21,63} = 10$. D'où la formule : $C_4H_{10}O$.

(1 point)

2- Les formules semi-développées sont :



(1 point)

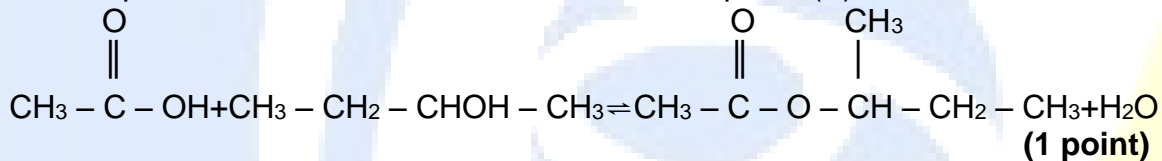


- 3- Le composé (A) subit l'oxydation ménagée en présence du cuivre, il est un alcool primaire ou secondaire. Le produit d'oxydation (B) réagit avec la 2,4-DNPH, il est donc un aldéhyde ou une cétone. (B) ne réagit pas avec le réactif de Schiff. Il est une cétone et (A) est alcool secondaire. C'est donc le butan-2-ol de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$. **(2 points)**
- 4- La déshydratation intramoléculaire de (A) donne deux composés :
l'un majoritaire (D) de formule $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$: but-2-ène,
l'autre minoritaire (C) de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$: but-1-ène (d'après Zaytzev).
La déshydratation intermoléculaire donne l'éther oxyde (F) de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$: oxyde de di (1-méthyl)propyle.

(3 points)

II- Réaction de (A) avec l'acide acétique

- 1- L'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et (A) est la suivante :



$$2- n(\text{alcool})_i = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\rho x V}{M(\text{alcool})} = \frac{0,74 \times 40}{74} = 0,40 \text{ mol.}$$

$$n(\text{acide})_i = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{24}{60} = 0,40 \text{ mol. Le mélange est stœchiométrique.}$$

Le tableau montre la composition

	Acide	Alcool	Ester	Eau
État initial	0,40	0,40	0	0
État où $n(\text{acide}) = 0,20$	$0,40 - 0,20 = 0,20$	$0,40 - 0,20 = 0,20$	0,20	0,2

$$\text{Le rapport } Q = \frac{[\text{ester}] \times [\text{eau}]}{[\text{acide}] \times [\text{alcool}]} = \frac{\left(\frac{0,20}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,20}{V}\right)^2} = 1 < K_c = 2,25, \text{ le système n'atteint pas}$$

encore l'équilibre.

(2 points)