

الاسم:  
الرقم:

مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة: ساعتان

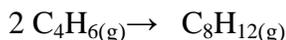
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.  
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (6 points)

### Cinétique de dimérisation du butadiène

A température élevée, le butadiène se dimérise en phase gazeuse suivant la réaction totale dont l'équation est :



Dans un récipient vidé d'air de volume V constant, maintenu à une température  $T = 609 \text{ K}$ , on introduit  $n_0$  mol de gaz butadiène. Un manomètre, associé à ce récipient, mesure la pression totale  $P$  à différentes dates de l'évolution du système réactionnel.

On en détermine la concentration du gaz  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à ces dates. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	8	15	30	60	90	120	150	180
$[\text{C}_8\text{H}_{12}] 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	1,9	3,0	4,6	6,3	7,2	7,8	8,1	8,4

Données :

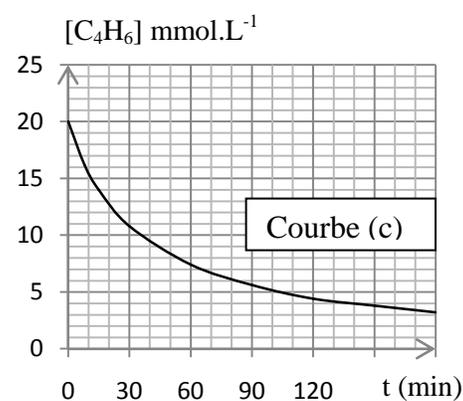
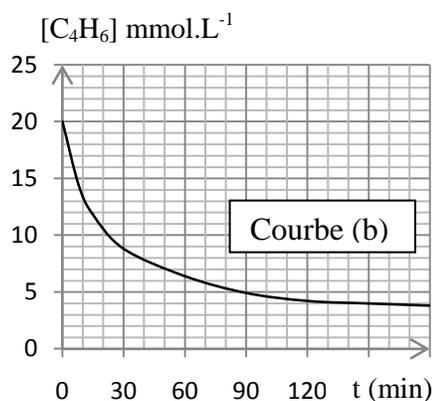
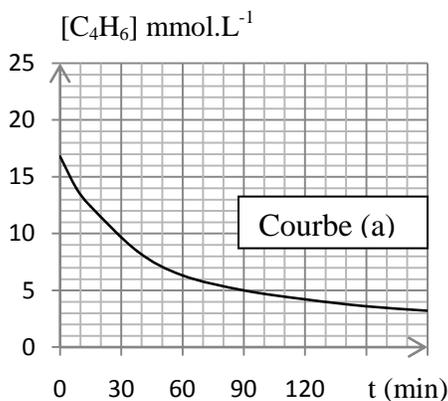
- Les gaz du mélange réactionnel sont supposés des gaz parfaits.
- La constante universelle des gaz parfaits est  $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### 1- Etude préliminaire

- 1.1- Dresser un tableau représentant la composition du mélange réactionnel à l'état initial et à une date t de son évolution en fonction de  $n_0$  et de x. (x est la quantité, en mol, de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  formé à t).
- 1.2- Etablir la relation entre : la concentration du gaz  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à la date t, la pression totale P à cette date et la pression initiale  $P_0$  dans le récipient.
- 1.3- Montrer que la concentration de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à la fin de la transformation chimique est égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , sachant que la pression initiale  $P_0$  est égale à 1,0 atm.

### 2- Etude cinétique

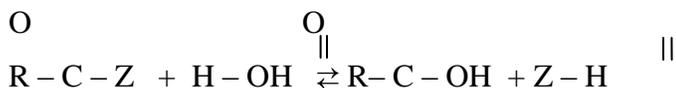
- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  en fonction du temps :  $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps :  $[0 - 180 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes :  
1 cm pour 15 min en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.
- 2.2- Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  au cours du temps.
- 2.3- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 2.4- Considérer chacune des trois courbes données ci-après et préciser si elle représente la variation de la concentration de  $\text{C}_4\text{H}_6$  en fonction du temps.



## Deuxième exercice (7 points)

### Réactions d'hydrolyse

L'eau, solvant universel, joue différents rôles en chimie. Elle peut réagir avec les dérivés d'acide carboxylique ( $R - CO - Z$ ) suivant des réactions d'hydrolyse dont l'équation générale est la suivante :



#### Données :

- A partir d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, le rendement de la réaction d'hydrolyse de l'ester à l'équilibre est de 33% lorsqu'il se forme un alcool primaire.
- L'éthanol et le glycérol sont miscibles à l'eau en toutes proportions.

#### 1- Hydrolyse d'un dipeptide

L'hydrolyse du dipeptide (Gly-Val), de formule :  $H_2N - CH_2 - \overset{||}{C} - NH - \underset{|}{CH} - \overset{||}{C} - OH$   
libère deux produits (A) et (B).

- 1.1- Nommer les groupes fonctionnels caractéristiques de la molécule (Gly-Val).
- 1.2- Ecrire les formules semi-développées des produits (A) et (B).
- 1.3- Représenter, d'après Cram, les deux énantiomères du produit chiral de cette hydrolyse.

#### 2- Hydrolyse d'esters

- 2.1- On chauffe, à reflux, un mélange d'une mole (1 mol) de propanoate d'éthyle et 3 mol d'eau en présence d'un catalyseur acide.
  - 2.1.1- Ecrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.
  - 2.1.2- Une des valeurs, données ci-après, représente la quantité d'acide formé à l'équilibre : 0,33 mol ; 0,53 mol et 1 mol. Choisir, en justifiant, la valeur convenable.

- 2.2- On chauffe, à reflux, un mélange d'huile d'olive et un excès d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de sodium en présence d'éthanol comme solvant.  
L'équation nominale de cette réaction est :  
Oléine + hydroxyde de sodium  $\rightarrow$  savon + glycérol
- 2.2.1- Ecrire la formule semi-développée du glycérol et la formule de l'oléine sachant qu'elle est un triester dérivant de l'acide oléique de formule  $C_{17}H_{33} - COOH$ .
- 2.2.2- Après le relargage du savon dans une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on obtient deux phases : le savon et la phase aqueuse.  
Citer quatre espèces chimiques, autres que l'eau, existant dans cette phase aqueuse.
- 2.3- On se propose pour les deux chauffages à reflux réalisés ci-haut et leurs résultats les deux affirmations suivantes :
- 2.3.1- A la fin du chauffage à reflux, le volume du mélange réactionnel ne varie pas.
- 2.3.2- La fin de la transformation est atteinte plus rapidement que si l'on laisse le mélange réactionnel à la température ambiante.

Dans le cas où l'affirmation est vraie, la justifier et dans le cas où elle est fautive, préciser la bonne réponse.

### Troisième exercice (7 points)

#### Bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude ou hydrogénocarbonate de sodium, de formule  $NaHCO_3$ , est utilisé dans la fabrication des boissons et eaux gazeuses. En plus, il est utilisé pour réduire l'acidité excessive de l'estomac.

Cet exercice aborde le comportement des ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  dans l'eau ainsi que la détermination du pourcentage en masse de  $NaHCO_3$  (degré de pureté) dans un échantillon de bicarbonate de soude officinal.

Données :

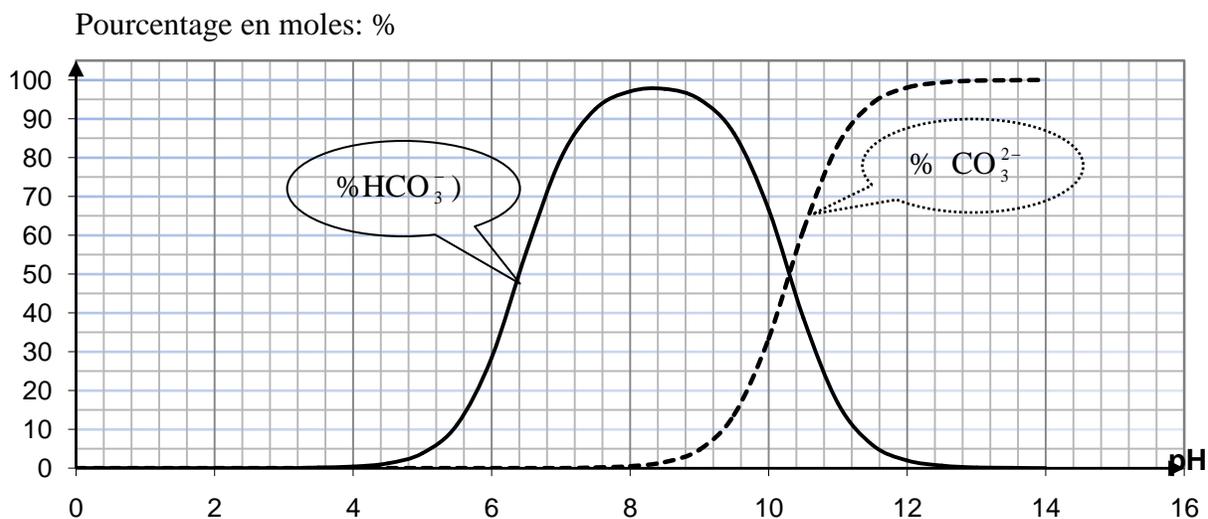
- Les composés ioniques  $NaHCO_3$  et  $Na_2CO_3$  sont des solides trop solubles dans l'eau.
- $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{\% \text{ (en mol) } CO_3^{2-}}{\% \text{ (en mol) } HCO_3^-}$ .
- $M(NaHCO_3) = 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

#### 1- Etude de l'ion hydrogénocarbonate

L'ion hydrogénocarbonate,  $HCO_3^-$ , peut réagir avec l'eau selon deux réactions chimiques d'équations :



- 1.1- Montrer que l'ion hydrogénocarbonate a un caractère amphothère (ampholyte).
- 1.2- On donne, ci-après, le graphe représentant la variation des pourcentages en moles des espèces  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  en fonction du pH dans une solution aqueuse (A).



1.2.1- Calculer, d'après le graphe ci-dessus, le rapport  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$  lorsque le pH de la solution (A) est égal à 10.

1.2.2- On veut préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 10$  en utilisant  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et une masse  $m$  de  $\text{NaHCO}_3$ . Déterminer la masse  $m$  nécessaire à cette préparation.

## 2- Degré de pureté d'un échantillon de bicarbonate de soude

Dans le but de déterminer le degré de pureté d'un échantillon de poudre de bicarbonate de soude officinal, on procède de la façon suivante :

- On pèse une masse  $m = 1,50$  g de poudre de ce bicarbonate de soude. On dissout cette masse dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume  $V_0 = 200,0$  mL d'une solution qu'on note (S).
- On prélève un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution (S), on le verse dans un bécher puis on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré convenable.
- On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique, de concentration  $C = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, jusqu'à atteindre l'équivalence.

L'équation de la réaction de ce dosage est :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

2.1- Choisir le matériel nécessaire à la préparation de la solution (S) de la liste suivante:

Balance de précision, burette graduée de 25 mL, pipette jaugée de 10 mL, fiole jaugée de 200 mL, agitateur magnétique, entonnoir, verre de montre et support universel.

2.2- Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en  $\text{HCO}_3^-$ , sachant que le volume d'acide ajouté à l'équivalence est  $V_E = 16,8$  mL.

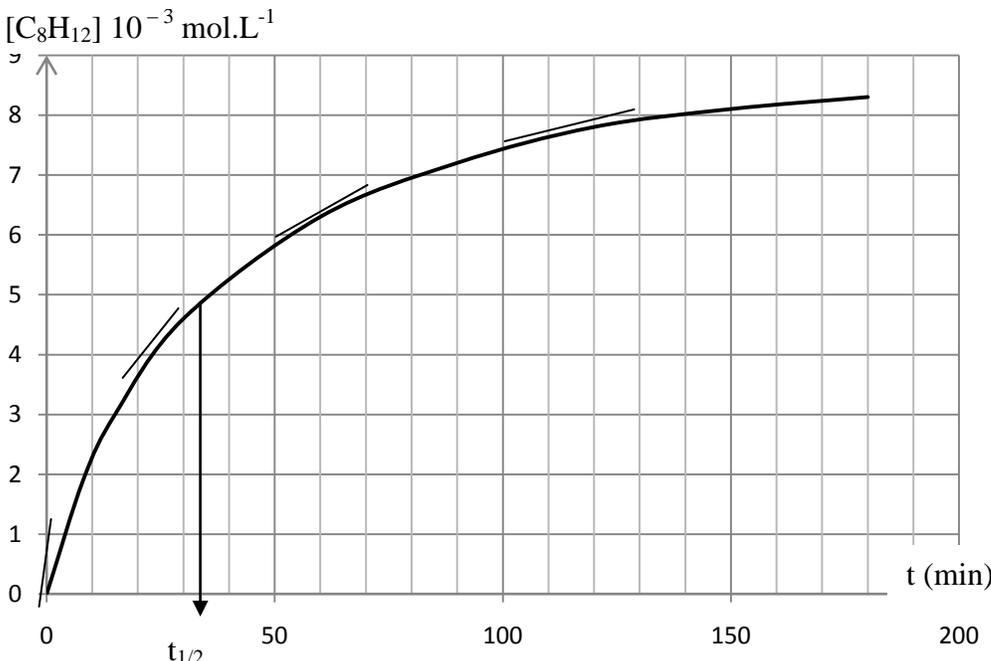
2.3- Déduire le pourcentage en masse de  $\text{NaHCO}_3$  dans l'échantillon étudié de poudre officinale.

2.4- On reprend le dosage, réalisé ci-haut, avec une seule modification : on verse le volume  $V_1$  dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée et l'indicateur coloré convenable.

En consultant, le tableau ci-dessous, comparer  $V'_E$  et  $V_E$  d'une part et d'autre part  $\text{pH}'_E$  et  $\text{pH}_E$ . Justifier.

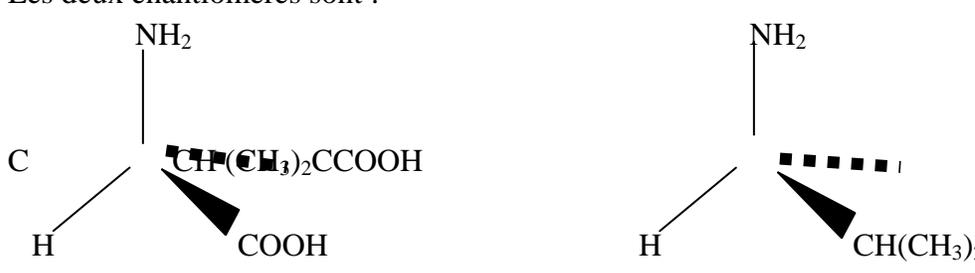
	Volume d'acide versé à l'équivalence	pH du mélange à l'équivalence
Dosage sans ajout d'eau	$V_E$	$\text{pH}_E$
Dosage avec ajout d'eau	$V'_E$	$\text{pH}'_E$

Premier exercice (6 points)  
Cinétique de dimérisation du butadiène

Question	Réponses	Note
1.1	$2 \text{C}_4\text{H}_6(\text{g}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{g})$ État initial $n_0$ - A t $n_0 - 2xx$	0.5
1.2	D'après la loi des gaz parfaits: $P \cdot V = (n_0 - x) \cdot R \cdot T = n_0 \cdot R \cdot T - x \cdot R \cdot T$ Or $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{x}{V} = \frac{P_0 - P}{R \cdot T} = \frac{P_0 - P}{49,938}$ où P est en atm et $[\text{C}_8\text{H}_{12}]$ est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .	1
1.3	A la fin de la transformation, $P = P_0 / 2$ . à T et V constantes $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{P_0}{2 \times 49,938} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.5
2.1	Le graphe est le suivant : 	1
2.2	Graphiquement, la vitesse de formation de $\text{C}_8\text{H}_{12}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t. A t = 0, ce coefficient est maximal et diminue au cours du temps.	0.75

2.3	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel <math>[C_8H_{12}]</math> atteint la moitié de sa valeur maximale (à la fin de la transformation).</p> <p>A <math>t_{1/2}</math>, <math>[C_8H_{12}] = \frac{[C_8H_{12}]_{\max}}{2} = \frac{0,01}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>D'après le graphe : <math>t_{1/2} = 36 \text{ min}</math>.</p>	0.75
2.4	<p>La courbe qui représente la variation de la <math>[C_4H_6]</math> en fonction du temps doit passer par deux points particuliers :</p> <p>(A <math>t = 0</math>) <math>[C_4H_6]</math> initiale = 2 . <math>[C_8H_{12}]</math> à la fin de la transformation = <math>0,020 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>A <math>t_{1/2}</math>, <math>[C_4H_6]</math> doit avoir la valeur de <math>0,020 / 2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>La courbe (a) ne l'est pas <math>[C_4H_6]</math> initiale = <math>16,8 \text{ mmol.L}^{-1}</math>. Encore, la courbe (b) ne l'est pas car <math>t_{1/2} = 20 \text{ min}</math>. Donc, c'est le graphe (c) qui représente cette variation car <math>[C_4H_6]</math> initiale = <math>0,020 \text{ mol.L}^{-1}</math> et <math>t_{1/2} = 36 \text{ min}</math>.</p>	1,5

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Réactions d'hydrolyse**

Question	Réponse	Note
1.1	Les groupes fonctionnels sont : groupe carboxyle, groupe amide et groupe amine.	0.75
1.2	<p>Les formules sont : <math>H_2N - CH_2 - COOH</math> et <math>NH_2 - \underset{\substack{  \\ COOH}}{CH} - CH(CH_3)_2</math>.</p>	0.5
1.3	<p>Les deux énantiomères sont :</p> 	0.75
2.1.1	<p>L'équation de cette réaction est :</p> $CH_3 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3 - CH_2 - COOH + CH_3 - CH_2 - CH_2OH$	0.75
2.1.2	<p>Cette réaction est limitée, n(acide) formé à l'équilibre ne peut pas être 1 mol.</p> <p>Le mélange initial n'est pas équimolaire, n (acide) formé à l'équilibre ne peut pas être 0,33 mol. Donc n (acide formé) est 0,53 mol.</p>	1
2.2.1	<p>La formule semi-développée du glycérol est : <math>CH_2OH - CHOH - CH_2OH</math>.</p> <p>Celle de l'oléine est :</p>	0.25

	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\    \\  \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33} \\    \\  \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_{17}\text{H}_{33}  \end{array}  $	<b>0.5</b>
<b>2.2.2</b>	Les espèces chimiques qui peuvent exister dans la phase aqueuse sont : $\text{Na}^+$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$ , éthanol et glycérol.	<b>1</b>
<b>2.3.1</b>	Durant le chauffage à reflux, le volume du mélange réactionnel ne varie pas car toute vapeur qui s'échappe du ballon se recondense et rejoint le milieu réactionnel.	<b>0.75</b>
<b>2.3.3</b>	La température est un facteur cinétique. Lorsqu'elle augmente la vitesse de la réaction augmente. Donc on atteint la fin de la réaction d'une façon plus rapide si on chauffe le milieu réactionnel.	<b>0.75</b>

**Troisième exercice (7 points)**  
**Bicarbonate de sodium**

Question	Réponse	Note
1	L'ion hydrogencarbonate a un caractère amphotère car il appartient à deux couples acide / base : $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$ .	0.5
1.2.1	D'après le graphe, le % de $\text{HCO}_3^-$ est de 67 ; celui de $\text{CO}_3^{2-}$ est de 33. $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\% \text{CO}_3^{2-}}{\% \text{HCO}_3^-} = 33 / 67 = 0,5.$	0.75
1.2.2	La quantité introduite des ions $\text{HCO}_3^-$ (provenant de $\text{NaHCO}_3$ ) et celle des ions $\text{CO}_3^{2-}$ (provenant de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) se conservent dans la solution obtenue. $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{n_1}{V(\text{solution})}}{\frac{n_2}{V(\text{solution})}} = \frac{n_1}{n_2}$ avec $n_1 = n(\text{CO}_3^{2-})$ formé dans la solution = $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ initial = $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_2 = n(\text{HCO}_3^-)$ formé dans la solution = $n(\text{NaHCO}_3)$ initial = $\frac{m(\text{NaHCO}_3) \text{ initial}}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{m}{84}$ mol. Un calcul fait donne à m la valeur de 5,04 g.	1,25
2.1	Le matériel nécessaire à la préparation de la solution (S) est : Balance de précision, verre de montre, entonnoir et fiole jaugée de 200 mL.	1

