

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء  
الرقم: المدة ساعتان

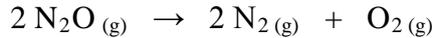
**Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.  
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.**

**Traiter les trois exercices suivants :**

**Premier exercice (7 points)**

**Étude cinétique de la réaction de décomposition de l'oxyde de diazote**

Pour assurer une atmosphère convenable dans les capsules spatiales, on effectue la décomposition du gaz  $N_2O$  suivant une réaction totale dont l'équation est :



**1- Étude du système réactionnel**

On introduit dans un récipient vidé, maintenu à  $\theta = 600^\circ C$ ,  $n_0$  mol de  $N_2O$ .

1.1- On représente par  $x$  la quantité de matière (en mol) de dioxygène formé à l'instant  $t$ .

Copier, sur la feuille de réponses, le tableau suivant et le compléter en fonction de  $n_0$  et de  $x$ .

Date	$N_2O$ (mol)	$N_2$ (mol)	$O_2$ (mol)
0	$n_0$	0	0
$t$			
Fin de réaction			

1.2- Déterminer la pression  $P$  dans le récipient à la fin de la réaction sachant que la pression initiale est  $P_0 = 1,0 \times 10^5$  Pa.

**2- Étude cinétique de cette réaction**

Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction lente, on mesure la pression  $P$  à l'intérieur du récipient à différents instants. On détermine, à partir de cette mesure, la concentration du dioxygène,  $[O_2]$ , à chaque instant  $t$ . Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$t$ (min)	0	12	25	45	70	100	130	160
$[O_2]_t$ (mol.m <sup>-3</sup> )	0	0,88	1,68	2,68	3,72	4,56	5,12	5,40

2.1- Montrer que la concentration de  $O_2$  à l'instant  $t$ ,  $[O_2]_t$ , est donnée par la relation :

$$[O_2]_t = 1,38 \times 10^{-4} (P - P_0).$$

Prendre  $R = 8,3 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

2.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $[O_2] = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes :

1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour  $0,4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  en ordonnées.

2.3- Décrire comment déterminer, graphiquement à un instant  $t$ , la vitesse de cette réaction.

2.4- Déduire le facteur cinétique responsable de l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

2.5- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

2.6- On reprend la même étude dans le même récipient à une température  $\theta_1 > \theta$ . Préciser l'effet de l'élévation de la température sur :

2.6.1- la vitesse de la réaction.

2.6.2- la concentration du gaz  $O_2$ ,  $[O_2]_\infty$ , à la fin de la réaction.

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Solution aqueuse de méthylamine**

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement acido-basique de la méthylamine dans l'eau.

**Donnée** :  $K_e$  de l'eau est égale à  $1,0 \times 10^{-14}$  à 25 °C.

**1- La méthylamine dans l'eau**

On mesure le pH d'une solution S de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  de concentration  $C_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .  
On trouve  $\text{pH} = 11,3$ .

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau.
- 1.2- Déterminer le coefficient de transformation de la méthylamine dans l'eau.
- 1.3- Montrer que le  $\text{pK}_a$  du couple  $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2)$  est égal à 10,7.

**2- Suivi pH-métrique**

On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher contenant un volume  $V_b = 40 \text{ mL}$  de la solution S de méthylamine.

L'équation de la réaction qui a lieu est la suivante :



- 2.1- Déterminer le volume de la solution d'acide,  $V_{aE}$ , ajouté pour atteindre l'équivalence.
- 2.2- Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est voisin de 6,1. Justifier, à partir des espèces présentes, le caractère acide de la solution obtenue à l'équivalence.
- 2.3- En précisant ses points remarquables, tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH du contenu du bécher en fonction du volume d'acide ajouté  $V_a$ .  
Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité de pH en ordonnées.

**3- Solution tampon**

On dispose d'une solution tampon  $S_1$  où :  $[\text{CH}_3\text{NH}_2] = [\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

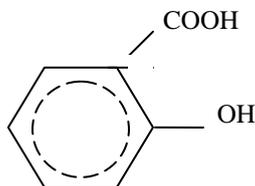
- 3.1- Préciser le pH de cette solution.
- 3.2- On ajoute dans 1 L de la solution  $S_1$ , sans variation de volume :
  - 3.2.1-  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Déterminer le  $\text{pH}_1$  de la solution obtenue.
  - 3.2.2-  $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La nouvelle valeur de pH est  $\text{pH}_2 = 2,7$ .  
Indiquer dans quel cas la solution  $S_1$  conserve ses propriétés tampon.

### Troisième exercice (6 points) Acide salicylique

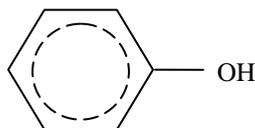
L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et dans celle des parfums.

#### Donnée :

- La formule de l'acide salicylique est :



- La matière première de la synthèse de l'acide salicylique est le phénol de formule :



-  $M(\text{phénol}) = 94 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M(\text{acide salicylique } \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3) = 138 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 1- Préparation industrielle de l'acide salicylique

Cette synthèse est réalisée en trois étapes dont la troisième représente la réaction entre la solution de salicylate ( $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^-$ ) de sodium et  $\text{H}_3\text{O}^+$  (fourni par l'acide sulfurique).

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction, supposée totale, représentant la troisième étape.
- 1.2- Déterminer la masse d'acide salicylique obtenue à partir de la transformation totale de 800 kg de phénol si le rendement des opérations dans les trois étapes est 85 %, sachant qu'une mole du phénol conduit à la formation d'une mole d'acide salicylique..

#### 2- L'acide salicylique dans l'industrie cosmétique

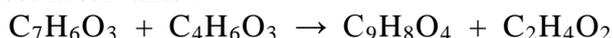
L'acide salicylique peut réagir avec le méthanol pour former un ester odorant appelé essence de Wintergreen utilisé dans l'industrie des parfums.

- 2.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et le méthanol.
- 2.2- Donner deux caractéristiques de cette réaction.
- 2.3- On chauffe à reflux un mélange d'acide salicylique et un excès de méthanol en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
  - 2.3.1- Citer les deux facteurs cinétiques qui interviennent dans cette activité expérimentale.
  - 2.3.2- Préciser l'intérêt d'utiliser un excès de méthanol.

#### 3- L'acide salicylique dans l'industrie pharmaceutique

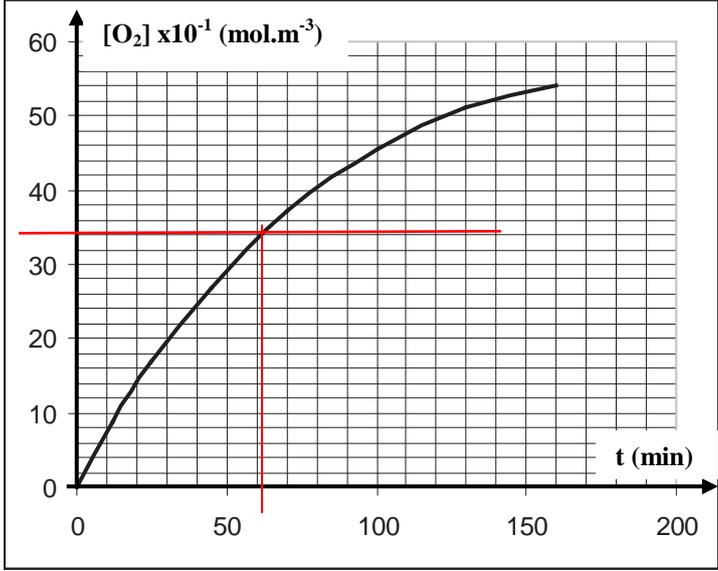
##### Donnée :

- Le bicarbonate de sodium,  $\text{Na HCO}_3$ , est un composé très soluble dans l'eau.
  - $\text{pKa}(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 14$  ;  $\text{pKa}(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$  ;  $\text{pKa}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ .
  - $\text{pKa}(\text{HA}_1/\text{A}_1^-) = 3,5$  où  $\text{HA}_1$  représente l'acide acétylsalicylique.
  - $\text{pKa}(\text{HA}_2/\text{A}_2^-) = 3,1$  où  $\text{HA}_2$  représente l'acide citrique supposé comme un monoacide.
  - Un gaz commence à se dégager d'une solution quand cette solution devient saturée par ce gaz.
- L'acide salicylique est le composé chimique essentiel à la synthèse de l'aspirine selon une réaction chimique dont l'équation est la suivante :



- 3.1- Écrire la formule structurale de chacun des composés :  $C_4H_6O_3$  et  $C_9H_8O_4$ .
- 3.2- Encadrer et nommer les deux groupes fonctionnels dans la formule structurale de l'aspirine  $C_9H_8O_4$ .
- 3.3- L'industrie pharmaceutique présente l'aspirine sous plusieurs formulations. On donne les informations concernant la formulation d'une aspirine tamponnée effervescente :  
acide acétylsalicylique ; bicarbonate de sodium ; acide citrique....  
On introduit un comprimé de cette aspirine dans un verre contenant de l'eau. On observe un dégagement gazeux et une disparition progressive du comprimé.
- 3.3.1- Représenter sur un axe vertical de  $pK_a$  les couples acide/base déjà donnés.
- 3.3.2- Écrire les équations des deux réactions responsables du dégagement gazeux dans le cas où le bicarbonate est en excès approprié.
- 3.3.3- Justifier les deux termes : « tamponnée » et « effervescente ».

**Premier exercice (7 points)**

Partie de la Q.	Corrigé	Note																
1.1	<p>Le tableau complété :</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Date</th> <th>2 N<sub>2</sub>O</th> <th>2 N<sub>2</sub></th> <th>O<sub>2</sub></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>n<sub>0</sub></td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t</td> <td>n<sub>0</sub> - 2 x</td> <td>2 x</td> <td>x</td> </tr> <tr> <td>Fin de réaction</td> <td>0</td> <td>n<sub>0</sub></td> <td><math>\frac{n_0}{2}</math></td> </tr> </tbody> </table>	Date	2 N <sub>2</sub> O	2 N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	0	n <sub>0</sub>	0	0	t	n <sub>0</sub> - 2 x	2 x	x	Fin de réaction	0	n <sub>0</sub>	$\frac{n_0}{2}$	1
Date	2 N <sub>2</sub> O	2 N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>															
0	n <sub>0</sub>	0	0															
t	n <sub>0</sub> - 2 x	2 x	x															
Fin de réaction	0	n <sub>0</sub>	$\frac{n_0}{2}$															
1.2	<p>À la fin de la réaction, le nombre de moles est : <math>n = \frac{3n_0}{2}</math>. Or :</p> <p>Le rapport en moles est égal au rapport des pressions, car le volume et la température restent les mêmes. D'où :</p> $P = \frac{n}{n_0} P_0 = \frac{\frac{3n_0}{2}}{n_0} P_0 = \frac{3 \times 1,00 \times 10^5}{2} = 1,50 \times 10^5 \text{ Pa.}$	1																
2.1	<p>L'équation d'état des gaz parfaits permet d'écrire :</p> $P(O_2) \times V = n(O_2) \times R \times T; [O_2]_t = \frac{n(O_2)}{V} = \frac{P(O_2)}{R \times T}$ <p>Or : à tout instant, on a :</p> <p><math>P(N_2) = 2 P(O_2)</math> ; <math>P(N_2O) = P_0 - 2 P(O_2)</math> et</p> <p><math>P = P(N_2O) + P(N_2) + P(O_2) = P_0 + P(O_2)</math>. D'où :</p> $P(O_2) = P - P_0 \text{ et } [O_2]_t = \frac{P - P_0}{8,3(600 + 273)} = 1,38 \times 10^{-4} (P - P_0) \text{ mol.m}^{-3}.$	1																
2.2	<p>La courbe : <math>[O_2] = f(t)</math> :</p> 	1																
2.3	<p>La vitesse de cette réaction à un instant t est égale à la vitesse de formation de O<sub>2</sub>. Pour la déterminer, on trace la tangente à la courbe <math>[O_2] = f(t)</math>, au point d'abscisse t et on calcule le coefficient directeur de cette tangente.</p>	0.5																

	La vitesse de la réaction est égale à la valeur de ce coefficient directeur.	
2.4	L'observation de la courbe montre que le coefficient directeur diminue lorsque le temps passe (la vitesse de la réaction diminue). Cette diminution de la vitesse est due à la diminution de la concentration du réactif (N <sub>2</sub> O).	0.5
2.5	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de O <sub>2</sub> sera égale à la moitié de sa concentration à la fin de la réaction. $[O_2]_{t_{1/2}} = \frac{[O_2]_{t_{\infty}}}{2} = \frac{1,38 \times 10^{-4} (1,50 \times 10^5 - 1,00 \times 10^5)}{2} = 3,45 \text{ mol.m}^{-3}$ D'après le graphe, cette concentration correspond à : t <sub>1/2</sub> = 62 min.	1
2.6.1	L'augmentation de la température fait augmenter la vitesse de la réaction.	0.5
2.6.2	$[O_2] = \frac{n(O_2)}{V}$ . Or n(O <sub>2</sub> ) <sub>t∞</sub> et V sont constants quelque soit la température de l'étude et par conséquent la concentration finale de O <sub>2</sub> ne varie pas.	0.5

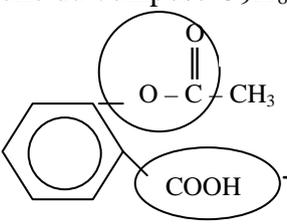
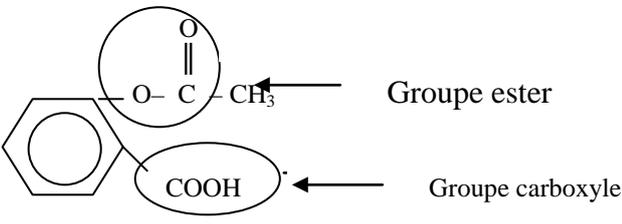
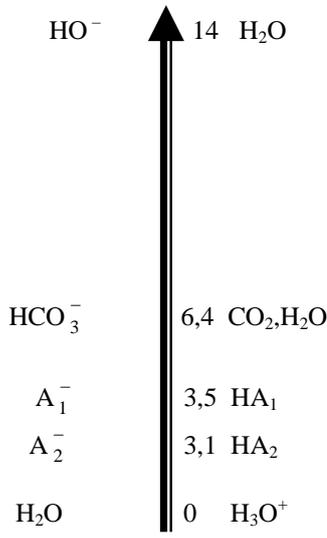
### Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau est : $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + HO^-$	0.5
1.2	Par définition: $\alpha = \frac{n(CH_3NH_2) \text{ transformé}}{n(CH_3NH_2) \text{ initial}} = \frac{n(HO^-) \text{ formé}}{n(CH_3NH_2) \text{ initial}} = \frac{[HO^-]}{C_b} = \frac{10^{pH-14}}{C_b} = \frac{10^{-2,7}}{0,01};$ d'où $\alpha = 10^{-0,7} = 0,2$ .	0.75
1.3	La constante d'acidité de ce couple est : $K_a = \frac{[H_3O^+].[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+].[HO^-]} = \frac{10^{-pH} \times C_b (1 - \alpha)}{[HO^-]} = 2 \times 10^{-11};$ d'où pKa = -log Ka = -log 2 × 10 <sup>-11</sup> = 10,7.	0.75
2.1	À l'équivalence, n(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) ajouté = n(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) apporté dans le bécher $C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b$ D'où $V_{aE} = \frac{C_b \times V_b}{C_a} = \frac{0,01 \times 40}{0,02} = 20 \text{ mL}$ .	0.75
2.2	À l'équivalence, les espèces présentes sont : CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> et H <sub>2</sub> O. Cl <sup>-</sup> est une espèce indifférente dans l'eau ; CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> est un acide faible qui réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.	0.5
2.3	Les points remarquables de cette allure sont : - pH initial = 11,3 ; V <sub>aE</sub> = 20 mL et pH <sub>E</sub> = 6,1 ; - V <sub>a(1/2 équivalence)</sub> = 10 mL et pH <sub>(1/2 équivalence)</sub> = pK <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> / CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) = 10,7 - pH vers lequel tend la courbe est celui de la solution ajoutée = -log C <sub>a</sub> = 1,7 L'allure de la courbe sera la suivante :	1.75

3.1	Un mélange équimolaire de l'acide et de sa base conjuguée a un pH égal au $pK_a$ de ce couple ; donc le pH de la solution $S_1$ est 10,7.	0,5
3.2.1	$CH_3NH_2 + H_3O^+ \rightarrow CH_3NH_3^+ + H_2O$ <p>État initial <math>2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}</math> <math>1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}</math> <math>2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}</math> solvant</p> <p>Solution obtenue <math>\sim 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}</math> <math>\sim 0</math> <math>\sim 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}</math> solvant</p> $pH(\text{solution}) = pK_a(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2) + \log \frac{[CH_3NH_2]}{[CH_3NH_3^+]}$ $= 10,7 + \log 0,333 = 10,2.$	1
3.2.2	La solution $S_1$ conserve ses propriétés tampon dans le cas de la question 3.2.1, car la variation de son pH est relativement légère	0,5

### Troisième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>L'équation de cette réaction est :</p> <p>Ou</p> $HO - C_6H_4 - COO^- + H_3O^+ \rightarrow HO - C_6H_4 - COOH + H_2O.$	0,5
1.2	$n(\text{acide salicylique}) \text{ formé} = n(\text{phénol}) \text{ initial} \times \frac{85}{100}$ $m(\text{acide salicylique}) \text{ formé} = 0,85 \times m(\text{phénol}) \times \frac{M(\text{acide salicylique})}{M(\text{phénol})}$ $= 0,85 \times 800 \times \frac{138}{94} = 998,3 \text{ kg.}$	0,5
2.1	<p>L'équation de cette réaction est :</p> <p>Ou</p> $HO - C_6H_4 - COOH + CH_3OH \rightleftharpoons HO - C_6H_4 - COOCH_3 + H_2O$	0,5

2.2	Cette réaction est athermique, lente, limitée	0.5
2.3.1	Les deux facteurs cinétiques qui interviennent dans cette activité sont : La température et le catalyseur représenté par l'acide sulfurique concentré.	0.5
2.3.2	L'excès du méthanol favorise la réaction de formation de l'ester et le rendement de la réaction augmente.	0.5
3.1	La formule structurale du composé $C_4H_6O_3$ est : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ Celle du composé $C_9H_8O_4$ est : 	0.5
3.2		0.5
3.3.1	<p><math>\text{NaHCO}_3</math> s'ionise totalement dans l'eau pour donner les ions : <math>\text{Na}^+</math> et <math>\text{HCO}_3^-</math>. Les couples placés sur un axe de <math>\text{pK}_a</math> :</p> 	0.5
3.3.2	<p>Les équations des deux réactions responsables du dégagement gazeux :</p> $\text{HA}_1 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{A}_1^- + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HA}_2 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{A}_2^- + \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}.$	1
3.3.3	<p>Le dégagement gazeux justifie le terme : « effervescente ».</p> <p>Comme <math>\text{HCO}_3^-</math> est en excès et la solution est saturée par le gaz <math>\text{CO}_2</math> ; le mélange formé par l'acide <math>\text{CO}_2</math> dissous et de sa base conjuguée <math>\text{HCO}_3^-</math>, dans la solution finale, justifie le terme « tamponnée »</p>	0.5