

الاسم:  
الرقم:

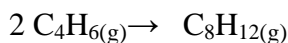
مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة: ساعتان

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 :

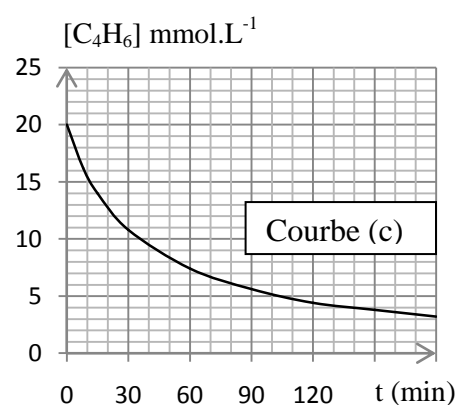
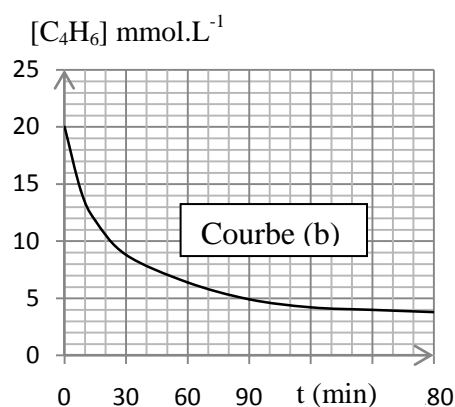
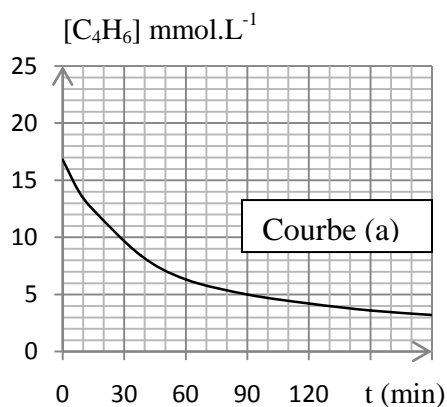
- Les gaz du mélange réactionnel sont supposés des gaz parfaits.
- La constante universelle des gaz parfaits est  $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

### 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  $1,0 \text{ atm}$ .

### 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)

### Les phéromones

Les phéromones sont des substances organiques (esters, cétones, alcools...) très odorantes émises par la plupart des animaux (fourmis, abeilles...) et qui agissent comme des messagers entre les individus d'une même espèce. On donne, dans le tableau suivant, les formules chimiques ou les noms de quelques phéromones :

Phéromone	Formule chimique ou nom systématique
A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
B	Éthanoate de 3-méthylbutyle
C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3\text{OH} \end{array}$
D	Hexan-3-one

L'hexan-3-one est un composé liquide à la température ambiante.

### 1- Etude préliminaire

- 1.1- Nommer le groupe fonctionnel commun aux phéromones A et B.
- 1.2- Ecrire les formules semi-développées possibles des composés organiques qui peuvent réagir avec le méthanol pour produire la phéromone A.
- 1.3- Le composé (phéromone) C subit une oxydation ménagée par réaction avec un agent oxydant. Ecrire la formule semi-développée du composé organique produit et donner son nom.
- 1.4- Décrire deux tests chimiques qui permettent d'identifier la fonction chimique du composé (phéromone) D, en indiquant les réactifs et le matériel utilisés dans ces tests.

## 2- Préparation de la phéromone B

Données :

- Masse molaire en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{acide acétique}) = 60$  et  $M(\text{phéromone B}) = 130$ .
- Masse volumique de l'acide acétique :  $\mu = 1,04 \text{ g / mL}$ .
- A partir d'un mélange initial équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement à l'équilibre est : 67% si l'alcool est primaire et 60% si l'alcool est secondaire.

Dans le but de préparer la phéromone B, on procède de la façon suivante :

- On mélange un volume  $V_1$  d'alcool isoamylique (équivalent à 0,20 mol de cet alcool) et un volume  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'acide acétique.
  - On chauffe ce mélange pendant 45 min.
  - On extrait la phéromone B du milieu réactionnel, on la purifie et on la pèse ; on trouve  $m = 17,42 \text{ g}$ .
- 2.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.
  - 2.2- Déduire du mode opératoire, décrit ci-haut, une caractéristique de cette réaction.
  - 2.3- Calculer la quantité initiale (en mol) de l'acide acétique.
  - 2.4- Déterminer le rendement de cette réaction.
  - 2.5- Vérifier si la durée du chauffage (45 min) était suffisante pour atteindre l'équilibre.
  - 2.6- Proposer deux moyens expérimentaux qui aident à l'augmentation du rendement de cette réaction. (sans changer la nature chimique des réactifs).

### Troisième exercice (7 points)

#### Bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude ou hydrogénocarbonate de sodium, de formule  $\text{NaHCO}_3$ , 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  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau ainsi que la détermination du pourcentage en masse de  $\text{NaHCO}_3$  (degré de pureté) dans un échantillon de bicarbonate de soude officinal.

Données :

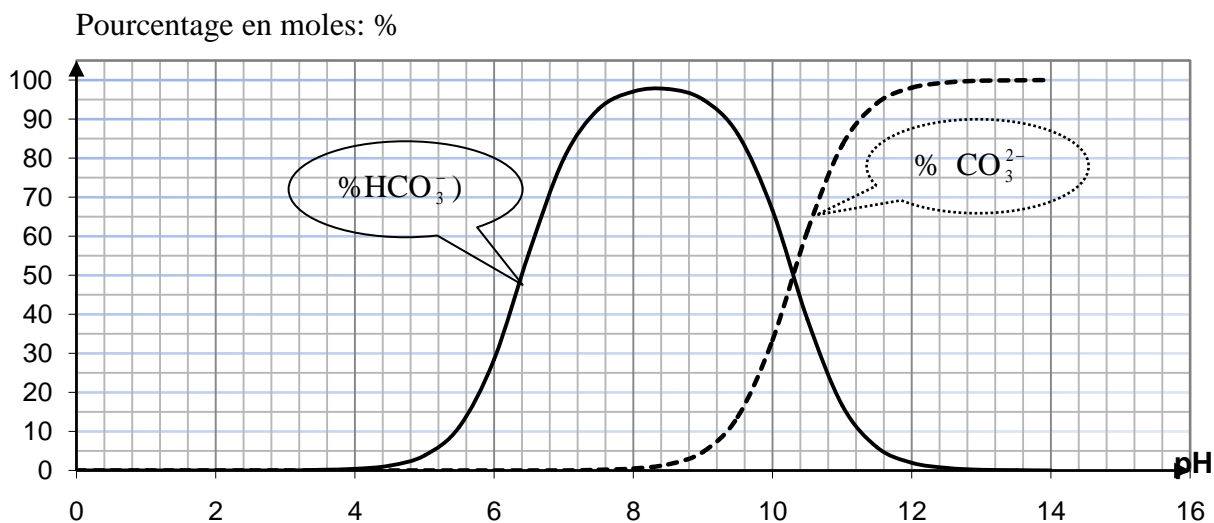
- Les composés ioniques  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont des solides trop solubles dans l'eau.
- $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\%(\text{en mol}) \text{CO}_3^{2-}}{\%(\text{en mol}) \text{HCO}_3^-}$ .
- $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

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

L'ion hydrogénocarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ , 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  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  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 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.

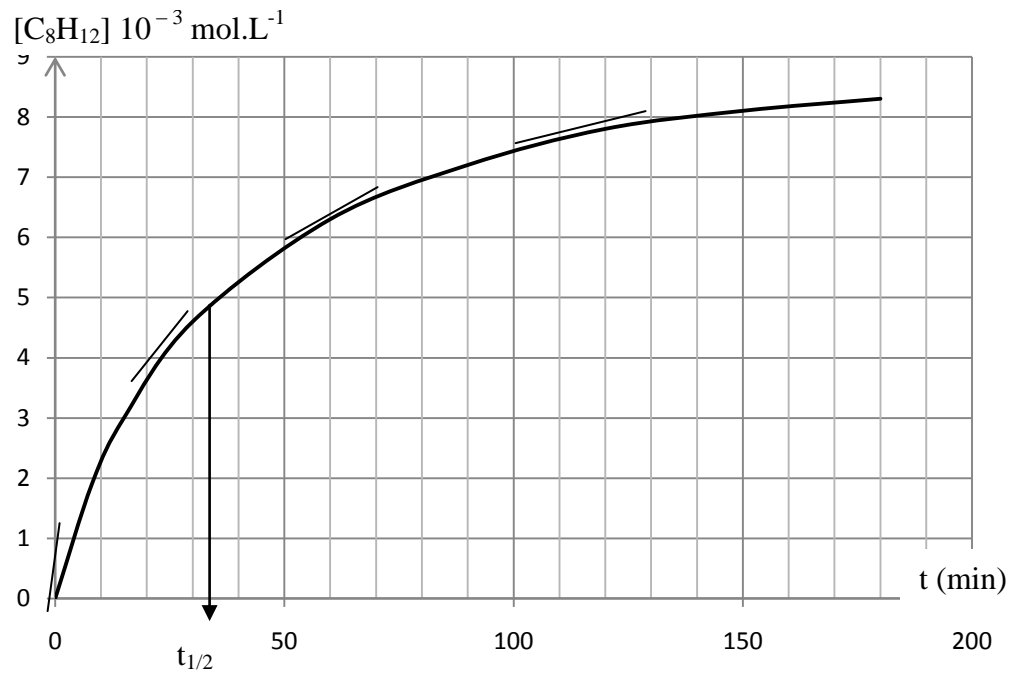
2.4- On reprend le dosage, réalisé ci-haut, avec une seule modification : on verse le volume  $V_1$  dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée et l'indicateur coloré convenable.

En consultant, le tableau ci-dessous, comparer  $V'_E$  et  $V_E$  d'une part et  $\text{pH}'_E$  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 constants. $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{P_0}{2 \times 49,938} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	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	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel $[\text{C}_8\text{H}_{12}]$ atteint la moitié de sa	

	valeur maximale (à la fin de la transformation). $A_{t_{1/2}, [C_8H_{12}]} = \frac{[C_8H_{12}]_{\max}}{2} = \frac{0,01}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$ D'après le graphe : $t_{1/2} = 36 \text{ min}.$	0,75
2.4	La courbe qui représente la variation de la $[C_4H_6]$ en fonction du temps doit passer par deux points particuliers : (A t = 0) $[C_4H_6]$ initiale = 2 . $[C_8H_{12}]$ à la fin de la transformation = $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ . A $t_{1/2}$ , $[C_4H_6]$ doit avoir la valeur de $0,020 / 2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe (a) ne l'est pas $[C_4H_6]$ initiale = $16,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Encore, la courbe (b) ne l'est pas car $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ . Donc, c'est le graphe (c) qui représente cette variation car $[C_4H_6]$ initiale = $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et $t_{1/2} = 36 \text{ min}$ .	1,5

### Deuxième exercice ( 7 points)

#### Les phéromones

Question	Réponse	Note
1.1	Le groupe fonctionnel commun aux phéromones A et B est le groupe ester.	0.25
1.2	Les formules possibles sont : $CH_3 - COOH$ ; $CH_3 - CO - Cl$ et $CH_3 - CO - O - CO - CH_3$ .	0.75
1.3	La formule de ce produit est : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - \underset{\substack{   \\ O}}{C} - CH_2 - CH_3$ Son nom est : 4 – méthylheptan-3- one	0.75
1.4	Pour identifier la fonction chimique du composé D, on réalise les deux tests suivants : - On ajoute quelques gouttes de 2,4-D.N.P.H dans un tube contenant quelques millilitres du composé D. On obtient un précipité jaune –orangé. - On ajoute quelques gouttes de la liqueur de Fehling dans un tube contenant quelques millilitres du composé D. Après un léger chauffage, le milieu reste bleu.	1
2.1	L'équation de cette réaction est: $CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_2 OH + HO - \underset{\substack{   \\ O}}{C} - CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_2 - O - \underset{\substack{   \\ O}}{C} - CH_3 + H_2O$	0.75
2.2	Cette réaction est lente ; d'après la phrase du mode opératoire : “ On chauffe ce mélange pendant 45 min ”.	0.5
2.3	$n(\text{acide})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{acide})_{\text{initiale}}}{M(\text{acide})} = \frac{\mu \cdot V_2}{M(\text{acide})} = \frac{30,1,04}{60} = 0,52 \text{ mol}$	0.5

2.4	<p>Le rendement de cette réaction : <math>R = \frac{n(\text{ester})_{\text{exp é rimental}}}{n(\text{ester})_{\text{th é orique}}} = \frac{n_1}{n_2}</math> avec</p> $n_1 = \frac{m(\text{ester})_{\text{exp é rimentale}}}{M(\text{ester})} = \frac{17,42}{130} = 0,134 \text{ mol.}$ <p><math>n_2 = n(\text{alcool})_{\text{initial}} = 0,2 \text{ mol.}</math> D'où <math>R = 0,67</math>, soit un rendement de 67%.</p>	1
2.5	<p>Le mélange initial n'est pas équimolaire, le rendement à l'équilibre doit dépasser 67%. Donc, le temps de 45 min n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre de cette réaction.</p>	0.5
2.6	<p>Les deux moyens sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eliminer l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.</li> <li>- Utiliser un mélange initial ou l'écart entre les quantités initiales des deux réactifs dépasse la valeur de 0,32 (0,52 – 0,20).</li> </ul>	1

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

Question	Réponse	Note
1	<p>L'ion hydrogénocarbonate a un caractère amphotère car il appartient à deux couples acide / base : <math>\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}</math> et <math>\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-</math>.</p>	0.5
1.2.1	<p>D'après le graphe, le % de <math>\text{HCO}_3^-</math> est de 67 ; celui de <math>\text{CO}_3^{2-}</math> est de 33.</p> $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\% \text{CO}_3^{2-}}{\% \text{HCO}_3^-} = 33 / 67 = 0,5.$	0.75
1.2.2	<p>La quantité introduite des ions <math>\text{HCO}_3^-</math> (provenant de <math>\text{NaHCO}_3</math>) et celle des ions <math>\text{CO}_3^{2-}</math> (provenant de <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>) se conservent dans la solution obtenue.</p> $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{n_1}{V(\text{solution})}}{\frac{n_2}{V(\text{solution})}} = \frac{n_1}{n_2}$ <p>avec <math>n_1 = n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{formé dans la solution}} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{initial}} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}</math> et</p> $n_2 = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{formé dans la solution}} = n(\text{NaHCO}_3)_{\text{initial}} = \frac{m(\text{NaHCO}_3)_{\text{initial}}}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{m}{84} \text{ mol.}$ <p>Un calcul fait donne à m la valeur de 5,04 g.</p>	1.25
2.1	<p>Le matériel nécessaire à la préparation de la solution (S) est : Balance de précision, verre de montre, entonnoir et fiole jaugée de 200 mL.</p>	1

2.2	<p><math>n(\text{HCO}_3^-)</math> initial dans <math>V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)</math> ajouté à l'équivalence.</p> <p>D'où <math>[\text{HCO}_3^-] \cdot V_1 = C \cdot V_E</math> ; <math>[\text{HCO}_3^-] = \frac{C \cdot V_E}{V_1} = \frac{0,05 \cdot 16,8}{10} = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>	1
2.3	<p><math>n(\text{NaHCO}_3)</math> dans l'échantillon = <math>n(\text{HCO}_3^-)</math> dissous dans <math>V_0 = 8,4 \cdot 10^{-2} \times 0,2 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}</math>.</p> <p><math>m(\text{NaHCO}_3)</math> dans l'échantillon = <math>n(\text{NaHCO}_3) \times M(\text{NaHCO}_3) = 1,68 \cdot 10^{-2} \times 84 = 1,41 \text{ g}</math>.</p> <p>degré de pureté = <math>\frac{m(\text{NaHCO}_3) \text{ pur}}{m(\text{échantillon})} \times 100 = \frac{1,41}{1,50} \cdot 100 = 94 \%</math>.</p>	1.5
2.4	<p><math>V'_E = \frac{n(\text{HCO}_3^-) \text{ initial dans } V_1}{C}</math> . La dilution de la solution dans le bécher ne fait pas changer la quantité initiale de <math>\text{HCO}_3^-</math> et C est la concentration de la solution acide dans la burette, donc <math>V'_E = V_E</math></p> <p>La solution obtenue à l'équivalence est acide, la dilution d'une solution acide augmente son pH, donc <math>\text{pH}'_E &gt; \text{pH}_E</math>.</p>	0.5  0.5