

الاسم:
الرقم:مسابقة في الكيمياء
المدة ساعتان

Cette épreuve est constituée de **trois exercices**. Elle comporte trois pages numérotées de **1 à 3**.

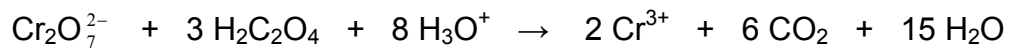
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (6 points)

Cinétique de l'oxydation de l'acide oxalique

L'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) réagit avec les ions dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) dans un milieu acide selon l'équation suivante :



On se propose d'étudier, à température constante, en fonction du temps, l'évolution de la réaction entre une solution de dichromate de potassium et une solution d'acide oxalique en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Données

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$.

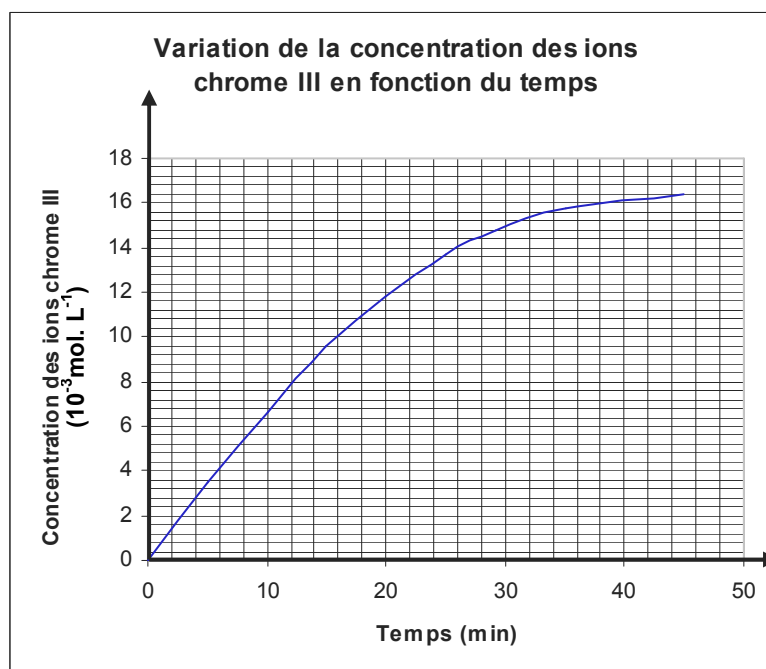
I- Étude préliminaire

On mélange 100 mL d'une solution (S_1) acidifiée de dichromate de potassium de concentration $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution (S_2) d'acide oxalique contenant 5,04 g d'acide oxalique hydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- 1- Montrer que la concentration de la solution (S_2) d'acide oxalique est $C_2 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2- Préciser si le dichromate et l'acide oxalique dans le mélange initial sont en proportions stœchiométriques.

II- Étude cinétique

On suit la variation de la concentration des ions Cr^{3+} dans le mélange au cours du temps. Les résultats expérimentaux ont permis de construire la courbe ci-après :



- 1- Déterminer la limite vers laquelle tend la concentration des ions chrome III (Cr^{3+}) lorsque le temps t tend vers l'infini.
- 2- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 3- Montrer que la concentration des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et celle des ions Cr^{3+} , à un instant t , sont liées par la relation suivante : $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_t = 0,01 - \frac{[\text{Cr}^{3+}]_t}{2}$
- 4- Tracer, en précisant les trois points d'abscisses respectifs : $t = 0$; $t = t_{1/2}$ et $t = 45$ min, sur un papier millimétré, l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions dichromate en fonction du temps. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 5 min ; ordonnées : 1 cm pour $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Deuxième exercice (7 points)

Détermination du degré de pureté du "bicarbonate de soude"

L'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) connu dans le commerce sous le nom de bicarbonate de soude, est très utilisé dans la vie courante :

- il réduit la durée de cuisson ;
- il est recommandé dans le cas d'indigestion et surtout dans le cas d'acidité excessive de l'estomac.

On se propose d'étudier le caractère acido-basique de l'hydrogénocarbonate de sodium et de déterminer le degré de pureté d'un échantillon de "bicarbonate de soude" commercial.

Données :

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{Na}} = 23$.

Couple acide/base	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$	$(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
pK_a	10,3	6,4	14	0

- **Liste du matériel disponible** : agitateur, balance de précision, burette, éprouvette graduée de 100 mL, erlenmeyer de 100 mL, fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 20 mL, spatule et verre de montre.

I- Comportement de NaHCO_3 dans l'eau

On dissout 960 mg de "bicarbonate de soude" dans une fiole jaugée de 100 mL contenant de l'eau distillée et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On obtient une solution (S).

- 1- Choisir, parmi la liste ci-dessus, le matériel à utiliser pour peser la masse de 960 mg de "bicarbonate de soude".
- 2- Placer sur un axe vertical de pK_a les quatre couples acide/bases donnés ci-dessus.
- 3- Écrire les équations des réactions entre les ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et l'eau. Déduire le caractère que présentent les ions HCO_3^- .
- 4- Calculer la constante K_R de chacune de ces réactions.
- 5- Justifier le fait que le "bicarbonate de soude" est recommandé pour réduire l'acidité excessive de l'estomac.

II- Dosage de NaHCO_3 dans le "bicarbonate de soude"

Pour déterminer le degré de pureté du "bicarbonate de soude", on prélève un volume $V_b = 20$ mL de la solution (S) que l'on place dans un bécher. On y ajoute progressivement, à l'aide d'une burette, une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH à l'aide d'un pH-mètre déjà étalonné.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

$V_a(\text{mL})$	0	1	2	4	6	10	12	14	16	17	18	19	20	21	22	25
pH	8,0	7,2	7,0	6,8	6,6	6,3	6,2	6,1	6,0	5,8	5,3	4,0	2,8	2,4	2,3	2,1

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe $\text{pH} = f(V_a)$. Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 mL ; ordonnées : 1 cm pour une unité de pH.
- 3- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 4- Vérifier, graphiquement, la valeur du pK_a du couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}) / \text{HCO}_3^-$.
- 5- Déterminer le degré de pureté de l'échantillon de "bicarbonate de soude" utilisé.

Troisième exercice (7 points)

Synthèse d'un ester

On se propose de préparer un ester (E), l'éthanoate de 2-méthylbutyle, par des voies chimiques différentes.

Liste des réactifs chimiques disponibles :

Acide éthanoïque, acide 2-méthylbutanoïque, 2-méthylbutan-1-ol, 3-méthylbutan-1-ol, éthanol, agent déshydratant P_4O_{10} , chlorure de thionyle SOCl_2 , solution acidifiée de dichromate de potassium, liqueur de Fehling, éthanamine $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$, réactif de Tollens et 2,4 – DNPH.

I- Estérification d'un alcool par un acide

Pour synthétiser l'ester (E), on fait réagir à chaud, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, 0,50 mol d'un acide (A) et 0,50 mol d'un alcool (B) choisis de la liste ci-dessus. À l'équilibre, on obtient 0,33 mol de (E).

- 1- Écrire la formule semi-développée de (E).
- 2- Écrire la formule semi-développée de (A) et celle de (B).
- 3- Indiquer la classe de (B). Décrire brièvement les étapes à suivre pour identifier cette classe en utilisant les réactifs convenables de la liste ci-dessus.
- 4- Écrire l'équation de la réaction entre (A) et (B).
- 5- Calculer le rendement de cette réaction de synthèse de (E).

II- Synthèse de (E) à partir des dérivés de l'acide (A)

1- Formation des dérivés de l'acide (A).

- a) On fait réagir l'acide (A) avec un des réactifs ci-dessus, on obtient un chlorure d'acyle (C). Écrire l'équation de cette réaction et donner le nom de (C).
- b) Le chauffage de l'acide (A) avec l'agent déshydratant P_4O_{10} conduit à la formation d'un dérivé (D). Écrire la formule semi-développée de (D) et donner son nom.
- c) Un amide (F) peut-être obtenu par une réaction entre (A) et l'éthanamine. Écrire la formule semi-développée de (F) et donner son nom.

2- Formation de l'ester (E).

- a) Indiquer le (s) dérivé (s) de l'acide (A) permettant de synthétiser (E) par réaction avec l'alcool (B).
- b) Écrire l'équation de la réaction de (B) avec un dérivé convenable pour obtenir (E).
- c) Comparer les caractéristiques de cette réaction à celles de la réaction d'estérification indiquée dans la partie I de l'exercice.