

الاسم :
الرقم :
مسابقة في مادة الكيمياء
المدة ساعتان

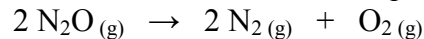
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les trois exercices suivants :

Premier exercice (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 ⁻³)	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 $R = 8,3$ Pa. m³.mol⁻¹.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 mol.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 CH_3NH_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 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 H_3O^+ . Déterminer le pH_1 de la solution obtenue.
 - 3.2.2- $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ . La nouvelle valeur de pH est $\text{pH}_2 = 2,7$.
Indiquer dans quel cas la solution S_1 conserve ses propriétés tampon.

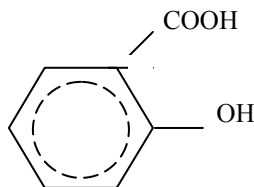
Troisième exercice (6 points)

Acide salicylique

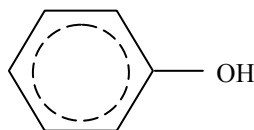
L'acide salicylique est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et dans celle des parfums.

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 H_3O^+ (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

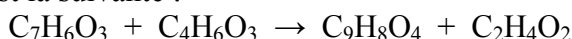
L'acide salicylique peut réagir avec le méthanol pour former un ester odorant appelé essence de Wintergreen utilisé dans l'industrie des parfums.

- 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, 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 HA_1 représente l'acide acétylsalicylique.
 $\text{pKa}(\text{HA}_2/\text{A}_2^-) = 3,1$ où 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".