

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 :

Exercice 1 Etude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est largement utilisé comme supplément de calcium alimentaire efficace, antiacide, liant de phosphate ou matériau de base pour les comprimés médicaux.

Le carbonate de calcium est obtenu par la réaction entre le carbonate de sodium Na_2CO_3 et le chlorure de calcium CaCl_2 .

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de précipitation du carbonate de calcium.

Donné

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g.mol}^{-1}$$

1) Préparation d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3

Pour préparer une solution (S_1) de Na_2CO_3 , on procède comme suit :

53 g de Na_2CO_3 sont dissous dans 100 mL d'eau distillée pour obtenir une solution (S_0), puis à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL, la solution (S_0) est diluée 50 fois.

1.1) Montrer que la concentration de la solution (S_1) est $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

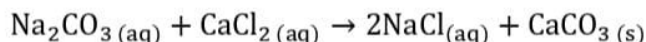
1.2) Choisir, du document-1, l'ensemble nécessaire à la préparation la plus précise de la solution (S_1). Justifier.

Ensemble 1	Ensemble 2	Ensemble 3
Becher de 50 mL	Becher de 50 mL	Becher de 50 mL
Pipette graduée de 5 mL	Pipette graduée de 5 mL	Pipette graduée de 5 mL
Fiole Jaugée de 200 mL	Fiole Jaugée de 300 mL	Fiole Jaugée de 400 mL

Document-1

2) Étude préliminaire

Dans un récipient vide à $T = 25^\circ\text{C}$, 10 mL de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration $C_1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ sont mélangés avec 15 mL de chlorure de calcium CaCl_2 de concentration $C_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Un précipité de carbonate de calcium se forme selon la réaction lente suivante :



2.1) Montrer que le carbonate de sodium Na_2CO_3 est le réactif limitant.

2.2) Déduire la masse (en mg) de carbonate de calcium CaCO_3 obtenue à la fin de la réaction.

3) Étude cinétique

Par une méthode appropriée l'évolution de cette réaction est suivie et la concentration en carbonate de sodium est déterminée à différents instants.

Les résultats sont regroupés dans le tableau du document-2.

Temps (min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$[\text{Na}_2\text{CO}_3] \times 10^{-3} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	40	25	17	11	7	4	2	0.8	0

Document-2

3.1) Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de carbonate de sodium $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ en fonction du temps : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 40 \text{ min}]$.

Prendre les échelles suivantes : En abscisse : 1 cm pour 5 min ; En ordonnées : 1cm pour $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.2) La vitesse instantanée de disparition de Na_2CO_3 est déterminée à deux instants différents.

3.2.1) Associer chaque vitesse à son temps appropriée :

a) $t_1 = 0 \text{ min}$

i. $V_1 = 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

b) $t_2 = 30 \text{ minutes}$

ii. $V_2 = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$

3.2.2) Indiquer le facteur cinétique responsable de la variation de la vitesse de disparition du Na_2CO_3 avec le temps.

3.3) Déterminer le temps de demi- réaction $t_{\frac{1}{2}}$.

3.4) Dans une deuxième expérience, la même étude cinétique est répétée mais avec une seule modification : 2 grammes de magnésium Mg sont ajoutés au mélange.

A $t = 30 \text{ min}$, la masse de carbonate de calcium CaCO_3 est de 100 mg.

3.4.1) Indiquer l'effet de l'utilisation de 2 grammes de magnésium sur la cinétique de cette réaction. Justifier.

3.4.2) Préciser, dans cette étude, si l'affirmation suivante est vraie ou fausse :

La concentration de carbonate de sodium $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ à $t = 5 \text{ min}$ est inférieure à $25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 2

Les Alcools et Leurs Réactions

On considère deux flacons (A) et (C) contenant deux *alcools*.

Le but de cet exercice est d'identifier ces deux composés et d'étudier la réaction entre (C) et un composé (B) qui dérive de (A).

1) Identification de (A) et de (B)

L'oxydation ménagée de (A) est réalisée par une solution acidifiée de permanganate de potassium (KMnO_4). Un composé organique (B) est obtenu.

1.1) Montrer que la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ sachant que sa masse molaire est 46 g.mol^{-1} .

1.2) Ecrire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

1.3) Identifier le composé (B).

2) Identification de (C)

L'analyse élémentaire de l'alcool (C) montre que le pourcentage massique d'oxygène est $\%O = 26,66 \%$.

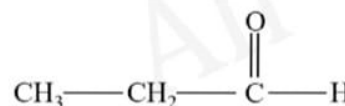
2.1) Montrer que la formule moléculaire de (C) est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

2.2) Ecrire tous les isomères possibles de (C).

2.3) Donner le nom systématique de (C) s'il s'agit d'un alcool secondaire.

2.4) Répondre par Vrai ou Faux et corriger l'affirmation qui est fausse.

La déshydrogénation catalytique de (C) donne le produit du document 1.



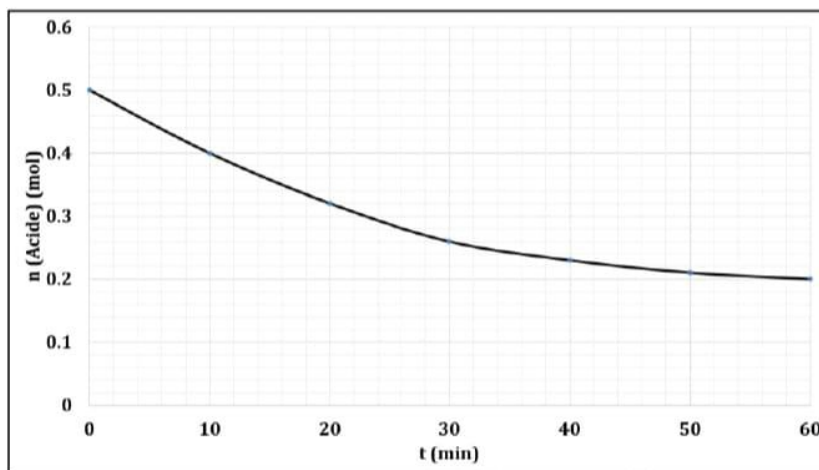
Document-1

3) Réaction entre (B) et (C)

A l'instant $t = 0$, un mélange équimolaire de (B) et (C) est préparé, puis quelques gouttes d'acide sulfurique concentré sont ajoutées et le mélange est chauffé à reflux à une température constante T .

La constante d'équilibre de cette réaction est $K_c = 2.25$

La courbe du document-2 représente l'évolution du nombre de moles de l'acide restante en fonction du temps :



Document-2

3.1) Indiquer l'importance du chauffage à reflux.

3.2) Ecrire l'équation de la réaction entre les deux composés (B) et (C). Nommer l'ester formé.

3.3) Déterminer la composition molaire du système réactionnel après 60 min.

3.4) Calculer le pourcentage d'estérification (rendement) au temps $t = 60$ min.

3.5) Préciser si, à $t = 60$ min, le système réactionnel atteint l'état d'équilibre.

3.6) La même expérience est répétée avec une seule modification : 0.5 mol de (B) sont mélangés avec 1 mol de (C).

Choisir parmi les valeurs suivantes, celui qui correspond à la quantité d'acide estérifié en fin d'évolution du système réactionnel. Justifier.

a) 0.3 mol

b) 0.4 mol

c) 0.5 mol

Exercice 3

Dosage de l'hydroxyde de lithium

L'hydroxyde de lithium (LiOH), couramment obtenu par la réaction du carbonate de lithium avec l'eau de chaux, est utilisé dans la fabrication de sels de lithium (savons) et d'autres acides gras ; ces savons sont largement utilisés comme épaississants dans les graisses lubrifiantes.

Le but de cet exercice est d'identifier la nature du LiOH et de déterminer son pourcentage massique dans une solution commerciale.

Donné

La masse molaire de LiOH : $M(\text{LiOH}) = 24 \text{ g.mol}^{-1}$.

La densité d'une solution commerciale de LiOH : $d = 1.46 \text{ g.mL}^{-1}$

Cette étude est réalisée à 25°C .

1) Comportement de l'hydroxyde de lithium dans l'eau

On dispose, au laboratoire, une solution d'hydroxyde de Lithium (S) de concentration molaire $C_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH de la solution (S) est mesuré et trouvé égale a $\text{pH}_{(S)} = 11$.

1.1) Montrer que l'hydroxyde de lithium est une base forte.

1.2) Écrire l'équation de la dissociation de LiOH avec l'eau.

2) Préparation d'une solution (S') d'hydroxyde de lithium

250 mL d'une solution (S') sont préparés par dilution 100 fois d'une solution commerciale (S_0).

2.1) Choisir, en justifiant, la bonne réponse :

2.1.1) La solution (S_0) est versée dans la fiole jaugée de 250 mL à l'aide d'une :

a) pipette jaugée de 5 ml

b) pipette graduée de 5 ml

c) éprouvette graduée de 5 ml

2.1.2) Le pH de la solution (S_0) et le pH de la solution (S') sont liés par l'équation suivante :

a) $\text{pH}_{(S')} = \text{pH}_{(S_0)}$

b) $\text{pH}_{(S')} = \text{pH}_{(S_0)} + 2$

c) $\text{pH}_{(S')} = \text{pH}_{(S_0)} - 2$

3) Dosage calorimétrique d'une solution (S') d'hydroxyde de lithium

Un volume $V_b = 10 \text{ mL}$ de la solution (S') est introduit dans un bécher puis quelques gouttes d'un indicateur coloré sont ajoutées. Un dosage colorimétrique est réalisé en ajoutant progressivement dans le bécher une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration molaire $C_a = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume de solution d'acide chlorhydrique ajouté pour atteindre l'équivalence est 20 mL.

3.1) Écrire l'équation de la réaction de dosage.

3.2) Justifier, en se basant sur les espèces chimiques présentes, la valeur du pH obtenue à l'équivalence.

3.3) Répondre par vrai ou faux.

3.3.1) Le bleu de bromothymol (6 - 7.6) est l'indicateur coloré le plus convenable à utiliser pour ce dosage colorimétrique.

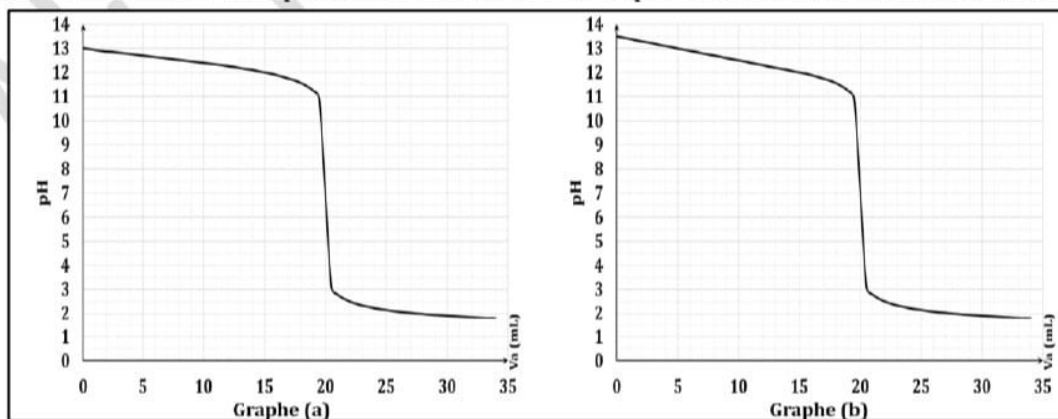
3.3.2) Le pH de la solution, lorsqu'une grande quantité d'acide est ajoutée au bécher, est égal à 1.3

3.4) Déterminer la concentration molaire d'hydroxyde de lithium dans la solution (S').

3.5) En déduire la concentration molaire d'hydroxyde de lithium dans la solution (S_0).

3.6) Déterminer le pourcentage massique d'hydroxyde de lithium dans la solution commerciale.

3.7) Les graphes du document-1, représentent la variation de pH en fonction du volume d'acide ajouté.



Document-1

Indiquer lequel des deux graphiques du document-1, correspond à la variation de pH de la solution (S') en fonction du volume d'acide ajouté. Justifier.

Exercice 1 Etude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium

1.1) $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_0 = \frac{m}{M} = \frac{53}{106} = 0.5 \text{ mol}$

$$C_0 = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_0}{V} = \frac{0.5}{0.1} = 5 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Lors de la dilution, le nombre de mol de Na_2CO_3 est conserve.

$$f = \frac{C_0}{C_1} \text{ donc } C_1 = \frac{C_0}{f} = \frac{5}{50} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}.$$

1.2) $f = \frac{V_1}{V_0}$

Ensemble 1 : Pour $V_1 = 200 \text{ mL}$, $V_0 = 4 \text{ mL}$

Ensemble 2 : Pour $V_1 = 300 \text{ mL}$, $V_0 = 6 \text{ mL}$

Ensemble 3 : Pour $V_1 = 200 \text{ mL}$, $V_0 = 8 \text{ mL}$

Donc l'ensemble 1 est le plus précis pour cette préparation car 4 mL peuvent être prélevé à l'aide d'une pipette graduée de 5 mL ce qui n'est pas le cas pour 6 mL et 8 mL.

2.1) $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_0 = C_1 \times V_1 = 0.1 \times 10 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$

$$n(\text{CaCl}_2)_0 = C_2 \times V_2 = 0.1 \times 15 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$R(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_0}{1} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1} = 1 \times 10^{-3}$$

$$R(\text{CaCl}_2) = \frac{n(\text{CaCl}_2)_0}{1} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{1} = 1.5 \times 10^{-3}$$

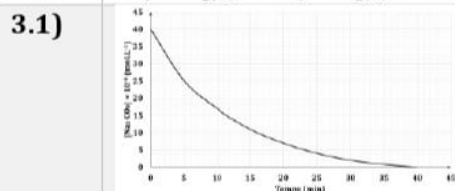
$R(\text{Na}_2\text{CO}_3) < R(\text{CaCl}_2)$ Donc Na_2CO_3 est le réactif limitant.

2.2) D'après le rapport stoechiométrique:

$$\frac{n(\text{CaCO}_3)_\infty}{1} = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)_{\text{initial}}}{1}$$

$$n(\text{CaCO}_3)_\infty = 1 \times 10^{-3}$$

$$m(\text{CaCO}_3)_\infty = n(\text{CaCO}_3)_\infty \times M(\text{CaCO}_3) = 1 \times 10^{-3} \times 100 = 100 \text{ g} = 100 \text{ mg}.$$



3.2.1) $V_2 = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ correspond à $t_1 = 0 \text{ mins}$

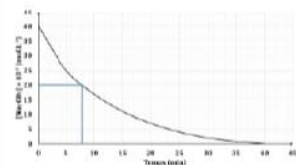
$$V_1 = 4.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \text{ correspond à } t_2 = 30 \text{ mins}$$

3.2.2) Le facteur cinétique responsable de la variation de la vitesse de disparition du Na_2CO_3 avec le temps est la concentration des réactifs.

3.3) $t_{\frac{1}{2}}$ est le temps nécessaire pour que la concentration initiale de Na_2CO_3 devient sa moitié.

$$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]_0}{2} = \frac{0.04}{2} = 0.02 \text{ mol.L}^{-1}$$

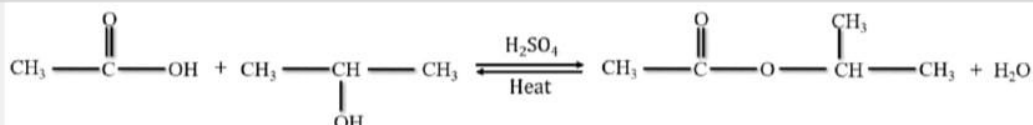
Graphiquement, par projection $t_{\frac{1}{2}} = 8 \text{ mins}$



3.4.1)	L'utilisation de 2 grammes de magnésium augmente la vitesse de la réaction car la masse maximale de CaCO_3 est obtenue en moins de temps.
3.4.2)	Vrai. L'augmentation de la vitesse de disparition de CaCO_3 en utilisant 2 grammes de Mg, augmente la quantité de CaCO_3 disparue à chaque instant et par suite diminue la quantité de CaCO_3 restante à chaque instant de la réaction.

Exercice 2 Les Alcools et Leurs Réactions	
1.1)	(A) est un alcool. La formule générale de (A) est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. $M_{(A)} = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18 = 46$ $14n = 28$ $n = 2$ Donc la formule moléculaire de (A) est $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
1.2)	(A) : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ Ethanol
1.3)	(B) : <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ </div> Acide Ethanoïque
2.1)	(C) est un alcool. La formule générale de (C) est $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$. D'après la loi de proportion de la masse : $\frac{M_{(C)}}{100} = \frac{M_{(C)}}{\%C} = \frac{M_{(H)}}{\%H} = \frac{M_{(O)}}{\%O}$ $\frac{14n+18}{100} = \frac{12n}{\%C} = \frac{2n+2}{\%H} = \frac{16}{26.67}$ $\frac{14n+18}{100} = \frac{16}{26.67}$ $n = 3$ Donc la formule moléculaire de (C) est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
2.2)	Les isomères possibles de (C) sont : <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ </div> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
2.3)	(C) est propan-2-ol
2.4)	La déshydrogénation catalytique de (C) donne : <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ </div>
3.1)	Le chauffage à reflux augmente la vitesse de la réaction sans perte des réactifs de la réaction en condensant leurs vapeurs qui s'échappent et en les renvoyant au mélange réactionnel.

3.2)



Le nom de l'ester est éthanoate de 1-méthylethyle.

3.3)

	(B)	(C)	(E)	H ₂ O
t ₀	0.5	0.5	0	0
t = 60 min	0.5 - x	0.5 - x	x	x

En se référant à la courbe, $n_{(\text{acid})60} = 0.2 = 0.5 - x$

$$x = 0.5 - 0.2 = 0.3$$

$$\text{donc } n_{(\text{B})60} = n_{(\text{C})60} = 0.5 - x = 0.5 - 0.2 = 0.3 \text{ mol}$$

$$n_{(\text{E})60} = n_{(\text{H}_2\text{O})60} = x = 0.3 \text{ mol}$$

3.4)

$$R_{(\text{B})} = \frac{n_{(\text{B})0}}{1} = 0.5$$

$$R_{(\text{C})} = \frac{n_{(\text{C})0}}{1} = 0.5$$

$R_{(\text{B})} = R_{(\text{C})}$ donc le mélange est stœchiométrique.

Si la réaction est totale :

D'après le rapport stœchiométrique :

$$\frac{n_{(\text{B})0}}{1} = \frac{n_{(\text{E})\text{théorique}}}{1}$$

$$\text{donc } n_{(\text{E})\text{the}} = 0.5 \text{ mol}$$

$$n_{(\text{E})\text{exp}} = 0.3 \text{ mol}$$

$$\% \text{ rendement} = \frac{n_{(\text{E})\text{exp}}}{n_{(\text{E})\text{the}}} \times 100 = \frac{0.3}{0.5} \times 100 = 60\%$$

3.5)

$$Q_R = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{ROH}]} = \frac{\frac{0.3}{V} \times \frac{0.3}{V}}{\frac{0.2}{V} \times \frac{0.2}{V}} = \frac{0.3^2}{0.2^2} = 2.25$$

$Q_R = K_c$ donc le système à t = 60 min est à l'équilibre.

3.6)

En utilisant un mélange non équimolaire de réactifs, le rendement d'estérification va augmenter et alors la quantité d'acide estérifié dans ce cas doit être supérieure à celle d'un mélange équimolaire (0.3 mol).

La réaction étant réversible, toute la quantité initiale d'acide (0.5 mol) n'est pas estérifiée. La quantité d'acide estérifié sera supérieure à 0.3 mol mais inférieure à 0.5 mol.

La bonne réponse est b) 0,4 mol.

Exercice 3		Dosage de l'hydroxyde de lithium
1.1)	$[\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{11-14} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{HO}^-] = C_1$ donc l'hydroxyde de Lithium est une base forte.	
1.2)	$\text{LiOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Li}^+ + \text{OH}^-$	
2.1.1)	Lors de la dilution, le nombre de mol de LiOH est conservé. $f = \frac{V}{V_0}, V_0 = \frac{V}{f} = \frac{250}{100} = 2.5 \text{ mL}$ Donc la bonne réponse est b) 5 mL pipette graduée	
2.1.2)	La dilution 100 fois d'une solution d'une base forte diminue le pH 2 unités. Then $\text{pH}_{(S')} = \text{pH}_{(S_0)} - 2$ la bonne réponse est c)	
3.1)	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	
3.2)	A l'équivalence, les espèces chimiques présentes dans la solution sont : H_2O : solution neutre. Li^+ et Cl^- : Ions spectateurs qui n'ont aucun effet sur le pH de la solution. Alors au point d'équivalence, la solution est neutre et le pH_E est égal à 7.	
3.3.1)	Vrai	
3.3.2)	Vrai	
3.4)	au point d'équivalence: $\frac{n(\text{LiOH})_{\text{réagit}}}{1} = \frac{n(\text{HCl})_{\text{versé}}}{1}$ $C_b \times V_b = C_a \times V_{aE}$ $C_b = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_b} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 20}{10} = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$	
3.5)	Lors de la dilution, le nombre de mol de LiOH est conservé. $f = \frac{C_0}{C} = 100$ $C_0 = f \times C = 100 \times 0.1 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$	
3.6)	$\% \text{mass (LiOH)} = \frac{m(\text{LiOH})}{m_{\text{solution}}} \times 100$ $\% \text{mass (LiOH)} = \frac{n(\text{LiOH}) \times M(\text{LiOH})}{\text{densité} \times V} \times 100$ $\% \text{mass (LiOH)} = \frac{C_0 \times M(\text{LiOH})}{\text{densité}} \times 100$ $\% \text{mass (LiOH)} = \frac{10 \times 24}{1.46 \times 10^3} \times 100 = 16.43 \%$	
3.7)	$V_a = 0 \text{ mL}$, la solution dans le becher est une solution d'une base forte, $\text{pH} = 14 + \log C_b = 14 + \log 0.1 = 13$ Dans le graphe (a) le pH initial est égal à 13 alors que dans le graphe (b) le pH initial est égal à 13.5. Alors le graphe qui représente la variation du pH de la solution (S') en fonction du volume d'acide ajouté est le graphe (a).	