

الدورة الإستثنائية للعام 2011	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة 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) **Dérivés d'acides carboxyliques**

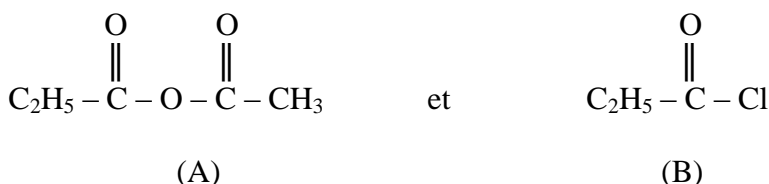
Les dérivés d'acides sont plus réactifs que les acides carboxyliques correspondants, particulièrement dans la préparation des esters.
 Le but de cet exercice est de reconnaître quelques dérivés d'acides, leurs actions et leurs préparations.

Données :

- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Cl}) = 35,5$.
- Masse volumique du composé liquide (B) est $\rho = 1,065 \text{ g.mL}^{-1}$.

1- Formules structurales de quelques dérivés d'acides

On donne les formules semi-développées des dérivés d'acides suivants :



- 1.1- Donner les noms systématiques de (A) et de (B).
- 1.2- Ecrire l'équation de l'une des réactions de préparation de (B), en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.

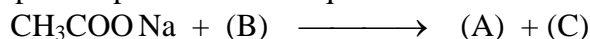
2- Préparation du composé (A)

Le composé (A) est un anhydride mixte, qui est moins important que l'anhydride acétique. Il est employé comme intermédiaire dans la fabrication de beaucoup de produits chimiques industriels : parfums, plastiques....

Le composé (A) est obtenu à l'état pur en procédant comme suit :

on introduit un volume $V = 7 \text{ mL}$ du composé liquide (B) dans un bécher sec contenant un excès d'éthanoate de sodium solide CH_3COONa .

Une réaction rapide se produit selon l'équation suivante :

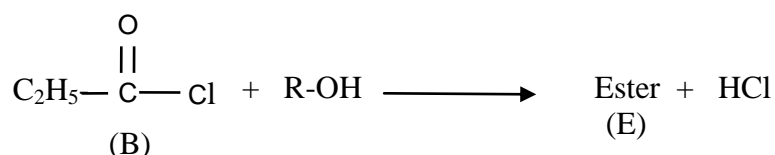


A la fin de la réaction, on obtient 6,9 g du composé (A).

- 2.1- Ecrire la formule du composé (C).
- 2.2- Déterminer le pourcentage du composé (B) qui a réagi.
- 2.3- Cette réaction doit être réalisée dans un bécher sec. Justifier.

3- Préparation d'un ester (E) à partir du composé (B)

On traite 0,05 mol de (B) avec un excès d'un monoalcool saturé non cyclique (D) noté (R-OH) en présence d'un catalyseur convenable. A la fin de la réaction, on obtient un ester (E) d'odeur fruitée et de masse égale à 5,8 g selon l'équation suivante:



3.1- Déterminer la masse molaire de l'ester (E).

3.2- Déduire la formule moléculaire de l'alcool (D).

3.3- Afin d'identifier l'ester (E), on cherche à déterminer l'identité de l'alcool (D) par l'approche expérimentale suivante :

Par déshydrogénation catalytique, l'alcool (D) donne un composé (M) qui est identifié par les tests suivants :

Test 1 : Composé (M) + 2,4-DNPH \longrightarrow Précipité jaune-orange

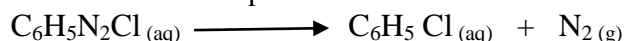
Test 2 : Composé (M) + Liqueur de Fehling \longrightarrow Précipité rouge brique

3.3.1- Préciser la famille chimique de (M) et la classe de l'alcool (D).

3.3.2- Écrire la formule semi-développée et donner le nom systématique de chacun des composés : (D), (M) et (E).

Deuxième exercice (7 points) Décomposition du chlorure de benzène diazonium

Le chlorure de benzène diazonium $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$, en solution aqueuse, se décompose dès que la température est supérieure à 10°C selon l'équation :



On suit la cinétique de cette réaction en mesurant le volume $V(\text{N}_2)$ de diazote dégagé, sous la pression de 1 atm et à la température de 17°C , à partir d'un volume $V_0 = 35 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de benzène diazonium de concentration initiale $C_0 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{Cl}) = 35,5$.

1- Étude préliminaire

1.1- Déterminer le volume de diazote formé au bout d'un temps infini.

1.2- Montrer, qu'à chaque instant, la concentration $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t$ du chlorure de benzène diazonium en fonction de $V(\text{N}_2)$, est donnée par la relation :

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t = 8,0 \times 10^{-2} - 1,2 \times V(\text{N}_2) \quad \text{où } V(\text{N}_2) \text{ est exprimé en litres.}$$

2- Suivi cinétique de cette décomposition

La mesure du volume du diazote, à différents instants, a permis de dresser le tableau suivant :

temps t(s)	0	75	150	225	300	450	600	750	900	1200
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_t (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	8,0	7,0	6,2	5,6	5,1	4,2	3,3	2,6	2,0	1,5

- 2.1- Tracer la courbe $[C_6H_5N_2Cl]_t = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 1200 \text{ s}]$.
Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 100 s en abscisses
et 1 cm pour $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.
- 2.3- Calculer le volume de diazote dégagé à la date $t_{1/2}$.
- 2.4- Déterminer la vitesse de disparition du chlorure de benzène diazonium à l'instant $t = 150 \text{ s}$.
- 2.5- La vitesse de disparition du chlorure de benzène diazonium à $t_{1/2}$ est égale à $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Préciser le facteur cinétique responsable de sa variation entre t et $t_{1/2}$.

Troisième exercice (7 points)

Solution commerciale pour diminuer le pH d'un aquarium

".... En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide(...), d'autres dans un milieu basique (...)." D'après "Poissons et aquariums" - Édition Larousse.

Le but de cet exercice est d'étudier une solution commerciale utilisée pour diminuer le pH de l'eau d'un aquarium.

Données :

- Cette étude est réalisée à $T = 25^\circ \text{C}$.
- $K_a(\text{CO}_{2(aq)}, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-(aq)) = 4 \times 10^{-7}$.

1- Détermination de la concentration de la solution commerciale

La solution commerciale utilisée pour diminuer le pH de l'eau de l'aquarium est une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_0 .

Pour déterminer C_0 , on procède de la façon suivante :

- on dilue 50 fois la solution commerciale ; la solution obtenue est notée S_a .
- on dose un volume $V_a = 20,0 \text{ mL}$ de S_a à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le volume ajouté pour atteindre l'équivalence est $V_{bE} = 25 \text{ mL}$.

- 1.1- Décrire, en précisant le matériel utilisé, le mode opératoire à suivre pour préparer 1 L de la solution S_a à partir de la solution commerciale.
- 1.2- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 1.3- Préciser, à partir des espèces présentes, le pH du milieu obtenu à l'équivalence.
- 1.4- Déterminer la concentration de la solution diluée S_a .
- 1.5- Déduire que la concentration de la solution commerciale est $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Diminution du pH dans un aquarium

On désire amener le pH de l'eau d'un aquarium à une valeur proche de 6.

Pour cela, on suit le mode d'emploi, de la solution commerciale de concentration C_0 , qui indique qu'il faut verser 20 mL de cette solution dans 100 L d'eau d'aquarium. (On considérera que le volume final reste égal à 100 L).

- 2.1- En supposant que c'est une simple dilution des ions H_3O^+ , montrer que le pH final de l'eau de l'aquarium sera égal à 3,3.
- 2.2- En fait, l'eau utilisée dans l'aquarium est très calcaire ; elle contient des ions hydrogénocarbonate (HCO_3^-). Les ions H_3O^+ introduits dans l'aquarium vont réagir avec ces ions selon l'équation suivante : $\text{HCO}_3^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightleftharpoons \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
 - 2.2.1- Montrer que cette réaction est totale.
 - 2.2.2- Interpréter l'écart entre la valeur de pH 3,3 et la valeur 6 du pH désiré de l'eau de l'aquarium.

