

| 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)
Identification de certains composés organiques

On dispose, au laboratoire de chimie, d'une solution aqueuse d'une monoamine (B) secondaire saturée non cyclique et de deux composés organiques liquides dont l'un est un alcool (A) de formule moléculaire $C_4H_{10}O$ et l'autre est un ester (E) de formule moléculaire $C_3H_6O_2$.

1- Identification de l'alcool (A)

- 1.1- Écrire les formules semi-développées des alcools correspondant à la formule $C_4H_{10}O$.
- 1.2- On mélange un échantillon de (A) avec une solution acidifiée de permanganate de potassium. On obtient un composé (C) qui réagit avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réduit pas la liqueur de Fehling.
Identifier l'alcool (A) et écrire la formule semi-développée de (C).

2- Identification de l'ester (E)

- 2.1- Écrire les formules semi-développées des esters de formule $C_3H_6O_2$.
- 2.2- L'hydrolyse de (E), en présence d'acide sulfurique concentré, produit deux composés dont l'un est l'acide éthanóïque.
 - 2.2.1- Donner le nom de (E).
 - 2.2.2- Écrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse.

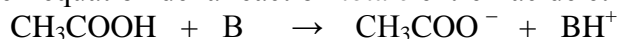
3- Identification de l'amine (B)

Donnée :

- Masse molaire de l'acide éthanóïque : $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'acide éthanóïque pur : $\mu = 1,06 \text{ g.mL}^{-1}$.

On ajoute goutte à goutte l'acide éthanóïque pur dans un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ d'une solution de l'amine (B) de concentration 27 g.L^{-1} , en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume ajouté, à l'équivalence, est égal à $3,4 \text{ mL}$.

Sachant que l'équation de la réaction totale entre l'acide éthanóïque et l'amine (B) est :



- 3.1- Déterminer la concentration de la solution de l'amine (B) en mol.L^{-1} .
- 3.2- Montrer que la formule moléculaire de B est C_2H_7N .
- 3.3- Écrire la formule semi-développée de l'amine secondaire (B) et donner son nom.
- 3.4- On chauffe le mélange obtenu à l'équivalence dans le but d'obtenir un amide.
Écrire la formule semi-développée de cet amide et donner son nom.

Deuxième exercice (7 points)

Décomposition du chlorure de sulfuryle

Le chlorure de sulfuryle se décompose, en phase gazeuse, suivant une réaction lente et totale dont l'équation est:



Dans le but de réaliser un suivi cinétique de cette décomposition, on introduit n_0 mol de chlorure de sulfuryle dans un récipient de volume V constant, vidé d'air et maintenu à une température $T = 593 \text{ K}$.

Un manomètre, associé au récipient, permet de mesurer la pression P_t du système réactionnel au cours du temps. On déduit la concentration du gaz SO_2 à des dates différentes et on groupe les résultats obtenus dans le tableau suivant :

| t (s) | 100 | 200 | 300 | 400 | 550 | 700 | 900 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{SO}_2]_t (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ | 2,2 | 4,0 | 5,2 | 6,2 | 7,4 | 8,0 | 8,4 |

Donnée :

- Prendre la constante des gaz parfaits : $R = 0,082 \text{ L.bar.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1- Étude préliminaire

- 1.1- Déterminer la concentration initiale C_0 du chlorure de sulfuryle, sachant que $P_0 = 0,52 \text{ bar}$.
- 1.2- La connaissance de la pression initiale P_0 et de P_t permet de calculer la concentration du gaz SO_2 au cours du temps $[\text{SO}_2]_t$. Établir la relation entre $[\text{SO}_2]_t$, P_0 et P_t .
- 1.3- Calculer la concentration de SO_2 à la fin de la réaction.

2- Suivi cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation : $[\text{SO}_2] = f(t)$, dans l'intervalle de temps $[0 - 900 \text{ s}]$.
Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 100 s en abscisses et 1 cm pour $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en ordonnées.
- 2.2- Montrer que la vitesse de formation de SO_2 à $t = 500 \text{ s}$ est de l'ordre de $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
Dédurre la vitesse de réaction à cet instant.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux valeurs suivantes : $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$, celle qui convient à la valeur de la vitesse initiale ($t = 0$) de formation de SO_2 .
- 2.4- On détermine la concentration du chlorure de sulfuryle au cours du temps. On groupe les résultats dans le tableau suivant :

| t (s) | 100 | 200 | 300 | 400 | 550 | 700 | 900 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$ | 8,5 | 6,7 | 5,5 | 4,5 | 3,3 | 2,7 | 2,3 |

- 2.4.1- Trouver la relation liant la concentration du chlorure de sulfuryle $[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_t$ et celle de dioxyde de soufre $[\text{SO}_2]_t$ à tout instant de l'évolution du système réactionnel.
- 2.4.2- Tracer, sur le même graphe de la partie **2.1**, la courbe : $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = g(t)$.
- 2.4.3- Préciser ce que représente l'abscisse du point d'intersection des deux courbes pour la réaction étudiée.

Troisième exercice (7 points)

Effet tampon

En biochimie, plusieurs réactions chimiques nécessitent le contrôle du pH du milieu réactionnel. Le but de cet exercice est d'étudier deux solutions (S) et (S') afin d'identifier celle qui convient pour un milieu réactionnel de pH contrôlé.

Donnée :

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- Le produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.
- Cette étude est réalisée avec des monacides et des monobases.

1- Étude de la solution (S)

La solution (S) est une solution d'une base forte de concentration C_0 .

- 1.1- Calculer C_0 pour que le pH de (S) soit égal à 9.
- 1.2- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S) :

| Expérience | Volume de S en mL | Réactif ajouté | pH |
|------------|-------------------|---|------|
| I | 50 | $1,0 \times 10^{-5}$ mol d'une base forte | 10,3 |
| II | 50 | $1,0 \times 10^{-5}$ mol d'un acide fort | |
| III | 50 | 50 mL d'eau distillée | |

- 1.2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans l'expérience II.
- 1.2.2- Déterminer les valeurs du pH qui manquent dans le tableau ci-haut.

2- Étude de la solution (S')

1 L de la solution (S') est préparée en dissolvant $2,25 \times 10^{-2}$ mol d'une base faible (B) et $2,5 \times 10^{-3}$ mol d'acide chlorhydrique dans l'eau. Le pH de cette solution est égal à 9.

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction totale entre (B) et la solution d'acide chlorhydrique.
- 2.2- Montrer que la valeur de pK_a du couple (BH^+/B) est 8,1.
- 2.3- Le tableau ci-dessous représente trois expériences réalisées avec un volume $V_0 = 50$ mL de la solution (S') :

| Expérience | Volume de S' en mL | Réactif ajouté | pH |
|------------|--------------------|---|------|
| IV | 50 | $1,0 \times 10^{-5}$ mol d'une base forte | |
| V | 50 | $1,0 \times 10^{-5}$ mol d'un acide fort | 8,96 |
| VI | 50 | 50 mL d'eau distillée | 9 |

- 2.3.1- Écrire l'équation de la réaction totale qui a eu lieu dans l'expérience IV.
- 2.3.2- Déterminer la valeur du pH qui manque dans le tableau.

3- Choix de la solution

On cherche à réaliser une réaction chimique dans un milieu de pH contrôlé et égal à 9. Choisir, en justifiant, laquelle des deux solutions (S) ou (S') peut assurer cette tâche.