



## TOGETHER WE CAN

an educational and social initiative committed to helping individuals learn and grow together to pursue their passions and make a positive impact.



@wecantogther



[https://linktr.ee/together\\_we\\_can](https://linktr.ee/together_we_can)



@wecantogther0



wecantogther70@gmail.com



+961-76 096391



These files have been meticulously arranged by the  
'Together We Can' team,  
as we wish you the best of luck on your academic journey,  
filled with happiness and success

Join us in creating a better tomorrow,  
hand in hand!



@wecantogether



[https://linktr.ee/together\\_we\\_can](https://linktr.ee/together_we_can)



@wecantogether0



wecantogether70@gmail.com



+961-76 096391

الاسم:	مسابقة في الكيمياء
الرقم:	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 d'un produit ménager : «Windex»**

L'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , en solution aqueuse est souvent utilisé dans le nettoyage. Le «Windex» est un produit ménager utilisé pour nettoyer les vitres. Le but de cet exercice est de doser l'ammoniac dans le « Windex » et préparer une solution tampon.

Cette étude a été réalisée à  $25^\circ\text{C}$ .

**Données :**

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_a$	0	9,2	14

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience est :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .
- Le gaz ammoniac est très soluble dans l'eau.

### I- Dilution d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique

On dispose d'un flacon d'acide chlorhydrique commercial. Sur l'étiquette de ce flacon, on lit, entre autres, les indications suivantes :

Masse volumique :  $\rho = 1,12 \text{ g.mL}^{-1}$  ; % en masse = 32,13% ;  $M_{\text{HCl}} = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1- Montrer que la concentration molaire de cette solution, notée  $(S_0)$ , est  $C_0 = 9,86 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2- À partir de  $(S_0)$ , on prépare par dilution une solution  $(S)$  que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium. On trouve que la concentration de  $(S)$  est  $C_S = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On dispose des deux ensembles de verrerie suivants :

Ensemble (a) : fiole jaugée de 1000 mL, pipette graduée (au 1/10) de 10 mL, bêcher de 50 mL.

Ensemble (b) : fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 2 mL, bêcher de 50 mL.

Expliquer, pour chaque ensemble, s'il est convenable pour réaliser cette dilution.

### II- Dosage de la solution de « Windex »

On réalise le dosage d'un volume  $V = 25 \text{ mL}$  de « Windex » par la solution  $(S)$  d'acide chlorhydrique en utilisant un pH-mètre.

Un extrait des résultats du dosage est donné dans le tableau suivant :

$V_{(S)}$ en mL	0	22	30
pH	10,2	5,2	2,4

$V_{(S)}$  est le volume versé de la solution  $(S)$  au cours du dosage.

- 1- Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2- À l'équivalence on a :  $V_{(S)}^{\text{Équivalence}} = 22 \text{ mL}$  et  $\text{pH}_{\text{Équivalence}} = 5,2$ .
  - a) Justifier le pH acide de la solution obtenue à l'équivalence.
  - b) Déterminer le volume du gaz ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de « Windex ».
- 3- Tracer l'allure de la courbe  $\text{pH} = f(V_S)$  pour :  $0 \leq V_{(S)} \leq 30 \text{ mL}$ , tout en indiquant quatre points remarquables.  
Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 mL et ordonnées : 1 cm pour 1 unité du pH.

### **III- Préparation d'une solution tampon**

Le pH-mètre, déjà utilisé, a été étalonné à l'aide d'une solution tampon de  $\text{pH} = 7$  et d'une autre tampon basique. La deuxième solution a été épuisée et on désire préparer sur place une solution tampon basique de  $\text{pH} = 9,2$ .

On dispose d'une solution d'ammoniac de concentration  $C_b = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer le volume de la solution d'ammoniac  $V_b$  qu'il faut ajouter à un volume  $V_a = 60 \text{ mL}$  de la solution d'acide chlorhydrique pour préparer cette solution tampon.

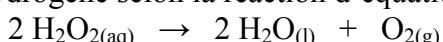
### **Deuxième exercice (6 points) Cinétique de la décomposition d'une eau oxygénée**

On se propose d'étudier, à  $25^\circ\text{C}$  et en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  comme catalyseur, la cinétique de décomposition d'une eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) vendue en pharmacie dans des flacons teintés.

Pour cela, on verse un volume  $V = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'eau oxygénée stabilisée, de concentration molaire  $C = 0,893 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans une fiole de  $100 \text{ mL}$ . On place cette fiole sur une balance de précision.

À  $t = 0$ , on verse dans la fiole  $2 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de fer(III),  $(\text{Fe}^{3+} + 3 \text{NO}_3^-)$ .

Quelques instants plus tard, un abondant dégagement gazeux est observé, provenant de la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la réaction d'équation :



La balance indique une diminution de masse au cours du temps. On relève durant cette décomposition, la variation de masse  $\Delta m$  qui représente pratiquement la masse de dioxygène dégagé à tout instant  $t$ .

#### **Données :**

- Masse molaire :  $M(\text{O}_2) = 32 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Le dioxygène gazeux est pratiquement insoluble dans l'eau.

### **I- Étude préliminaire**

- 1- Préciser comment sera affectée la vitesse de cette réaction de décomposition dans chacun des deux cas suivants :
  - a) réalisation de cette étude à la température de  $40^\circ\text{C}$  ;
  - b) dilution de l'eau oxygénée utilisée ci-dessus.
- 2- Montrer, qu'à chaque instant, que le nombre de moles de peroxyde d'hydrogène,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)_t$ , et la variation de masse  $\Delta m$  (exprimée en grammes) sont reliés par la relation suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}$$

## **II- Étude cinétique**

On groupe dans le tableau ci-après, le nombre de moles de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à différents instants t :

t(min)	0	2	3	4	8	10	15	20	30	35	40
n( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ( $10^{-2}\text{mol}$ )	4,46	4,46	4,33	4,15	3,33	2,90	2,17	1,83	1,43	1,27	1,21

- 1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes : abscisses : 1 cm pour 2 min ; ordonnées : 5 cm pour  $1,00 \times 10^{-2}$  mol.
- 2- Déterminer la vitesse moyenne de disparition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ , entre les deux instants  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 25$  min.
- 3- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 4- Après un certain temps t, on note une valeur de  $\Delta m$  égale à 713 mg.  
Identifier les espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à cet instant t.

### **Troisième exercice (7 points)**

#### **Identification d'un alcool et quelques réactions des alcools**

L'analyse d'un monoalcool (A), à chaîne carbonée saturée et non cyclique, a montré que le pourcentage en masse d'oxygène est égal à 26,67 %.

**Donnée :**

- Masse molaire atomique en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M_{\text{H}} = 1$  ;  $M_{\text{C}} = 12$  ;  $M_{\text{O}} = 16$ .

**Remarque :**

Utiliser les formules semi-développées des composés organiques pour écrire les équations des réactions.

## **I- Détermination de la formule moléculaire de (A)**

- 1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .
- 2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A).

## **II- Identification de (A)**

- 1- L'oxydation ménagée de (A), à l'aide d'une technique adéquate et en utilisant une solution acidifiée de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), conduit à un composé (B) qui donne un test positif avec la 2,4 – DNPH et un test négatif avec la liqueur de Fehling. Identifier (B) et (A).
- 2- Écrire l'équation de cette réaction, sachant, qu'en milieu acide, les ions dichromate sont réduits en ions chrome (III)  $\text{Cr}^{3+}$ .

## **III- Du menthol à la menthone**

La menthone est un constituant des huiles essentielles de diverses espèces de menthe. Elle peut être obtenue par une réaction d'oxydation ménagée du menthol qui a une odeur prononcée de menthe. Ces deux composés ont les formules semi-développées suivantes :

*Menthol*

*Menthone*

Justifier l'utilisation d'une oxydation ménagée pour préparer la menthone à partir du menthol.

#### **IV- Réaction d'estérification de (A)**

On fait réagir 0,2 mol d'acide éthanoïque avec 0,2 mol de (A) en présence de quelques mL d'acide sulfurique concentré. Après un temps suffisamment long, on constate que la quantité de l'ester, dans le mélange homogène résultant, ne varie plus et qu'elle est égale à 0,12 mol.

- 1- Écrire l'équation de la réaction.
- 2- Montrer que le pourcentage d'estérification de cette réaction est 60 %.
- 3- On réalise, dans les mêmes conditions expérimentales, trois expériences dont les états initiaux sont donnés dans le tableau suivant :

Nº de l'expérience	n acide éthanoïque (mol)	n <sub>(A)</sub> (mol)	n <sub>ester</sub> (mol)	n <sub>eau</sub> (mol)
1 <sup>ère</sup>	1	1	0	0
2 <sup>ème</sup>	2	1	0	0
3 <sup>ème</sup>	1	1	0,5	0

Montrer qu'à chacune de ces trois expériences correspond un des trois graphes ci-dessous.

*Graphe (a)*

*Graphe (b)*

*Graphe (c)*

- 4- Préciser si la limite de la réaction d'estérification serait altérée par une élévation modérée de la température.

## Premier exercice (7 points)

Réponse attendue	Note	Remarques
<p><b>I-</b></p> <p>1- La concentration molaire d'une solution est donnée par : <math>C = \frac{n(\text{soluté})_{\text{mol}}}{V(\text{solution})_L} = \frac{m(\text{soluté})_g}{M(\text{soluté})_{\text{g/mol}} \times V \times 10^{-3}}</math></p> $m(\text{soluté}) = m(\text{solution}) \times \frac{\%}{100} = \rho \times V \times \frac{\%}{100}$ . D'où : $C = \frac{\% \times \rho}{100 \times M \times 10^{-3}}$ <p>Avec les indications données, on tire :</p> $C_0 = 9,86 \text{ mol.L}^{-1}$ . <p>2- Par dilution, le nombre de moles du soluté ne varie pas et le facteur de dilution est :</p> $\delta = C_0/C_S = V_S/V_0 = \frac{9,86}{0,07} \approx 141$ . Le volume de la solution $V_S$ doit être égal à 141 fois celui de $V_0$ . <p>L'ensemble (a) est convenable car pour une fiole de 1000 mL, on a besoin de la solution commerciale d'un volume :</p> $V_0 = \frac{1000}{141} = 7,1 \text{ mL}$ qui peut être prélevé à l'aide de la pipette graduée de 10 mL. <p>L'ensemble (b) ne convient pas, car pour une fiole de 100 mL, on a besoin d'un volume de la solution commerciale : <math>V_0 = \frac{100}{141} = 0,71 \text{ mL}</math>. Ce volume ne peut pas être prélevé avec la pipette disponible jaugée.</p> <p><b>II-</b></p> <p>1- L'équation de la réaction de dosage est:</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>2-</p> <p>a) Les espèces majoritaires à l'équivalence, autres que l'eau, sont: <math>\text{Cl}^-</math> et <math>\text{NH}_4^+</math>. Les ions <math>\text{Cl}^-</math> sont indifférents, tandis que <math>\text{NH}_4^+</math> est acide, il réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.</p> <p>b)</p> <p>* <b><u>La concentration d'ammoniac dans le Windex :</u></b> à l'équivalence, le nombre de moles de <math>\text{NH}_3</math> dans 25 mL de « Windex » est égal au nombre de moles de <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> dans 22 mL de (S), on peut écrire alors :</p> $C(\text{NH}_3) \times V = C_S \times V_{SE}$ $C(\text{NH}_3) = \frac{0,07 \times 22 \times 10^{-3}}{25 \times 10^{-3}} = 0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ . <p>* <b><u>Le volume de l'ammoniac nécessaire pour</u></b></p>		

**préparer 1 L de « Windex » :**

$$V(NH_3) = n(NH_3) \times V_m = C(NH_3) \times V \times V_m ; \text{ d'où :}$$

$$V(NH_3) = 0,06 \times 1 \times 24 = 1,44 \text{ L.}$$

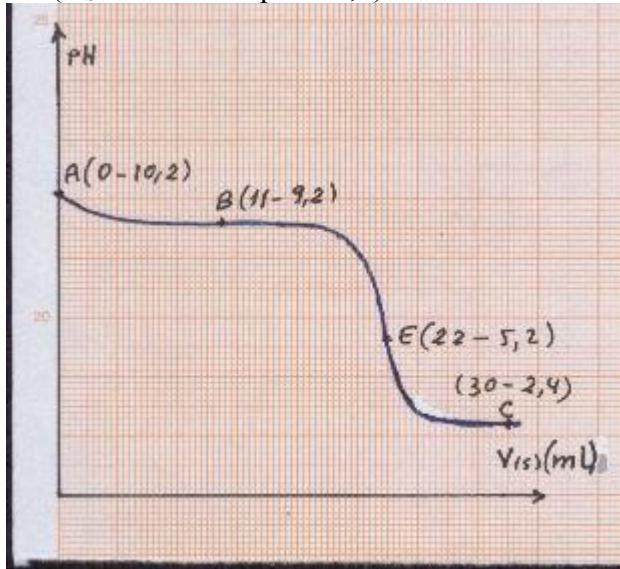
3- Les quatre points remarquables sont :

$$A : (V_S = 0 - pH = 10,2) ;$$

$$B : (V_S = V_{SE}/2 = 11 \text{ mL} - pH = pK_a = 9,2)$$

$$C : (V_S = 30 \text{ mL} - pH = 2,4)$$

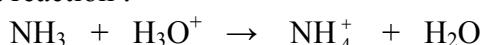
$$E : (V_{SE} = 22 \text{ mL} - pH = 5,2)$$



**III-**

Lorsque le pH d'une solution tampon a une valeur égale à celle de  $pK_a$  du couple acide/base impliqué, on a alors : [base] = [acide].

L'équation de la réaction :



$$E_{\text{initial}} \quad n_b \quad n_a \quad 0$$

$$\text{Solution finale } (n_b - n_a) \quad \sim 0 \quad n_a$$

$[NH_4^+] = \frac{n_a}{V}$  et  $[NH_3] = \frac{(n_b - n_a)}{V}$ . Or, dans une solution :  $n_{\text{soluté}} \text{ en mol} = C \text{ en mol.L}^{-1} \times V \text{ en L}$  ; d'où :

$$\frac{C_a \times V_a}{V} = \frac{(C_b \times V_b - C_a \times V_a)}{V} \text{ avec } V_a = 60 \text{ mL.}$$

On tire  $V_b = 140 \text{ mL}$ .

**Deuxième exercice (6 points)**

Réponse attendue	Note	Remarques
<b>I-</b> 1- a) La réalisation de cette étude à la température de 40 °C fait augmenter la vitesse de la réaction car la température est un facteur cinétique. b) La dilution fait diminuer la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée car la vitesse de la réaction diminue lorsque la concentration du réactif ( $H_2O_2$ ) diminue. 2- D'après l'équation : $2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$ , on a: à		

chaque instant  $t$  :  $n(H_2O_2)_{\text{réagissant}} = 2 n(O_2)_{\text{formé}}$ .

Et on a encore : le nombre de moles de  $H_2O_2$  restant à l'instant  $t = n(H_2O_2)_t = n(H_2O_2)_{\text{initial}} - n(H_2O_2)_{\text{réagissant}} = n(H_2O_2)_{\text{initial}} - 2 n(O_2)_{\text{formé}}$ .

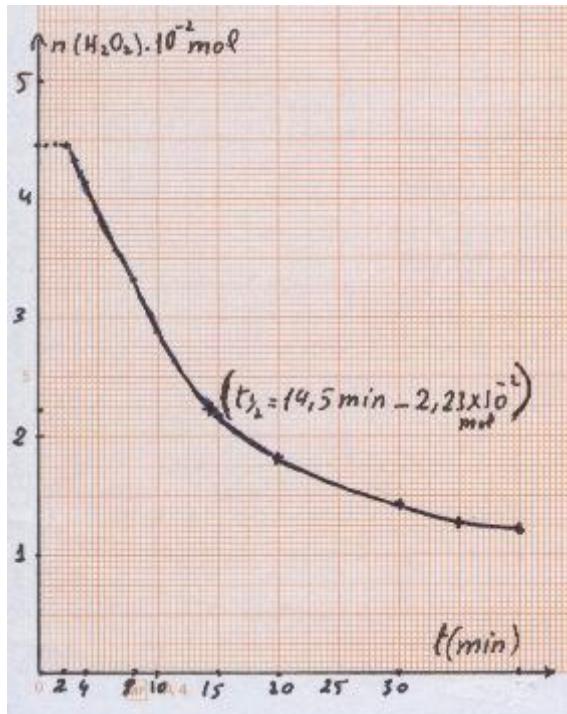
$$\text{Or, } n(O_2) = \frac{\Delta m}{M(O_2)},$$

$$\text{et } n(H_2O_2)_{\text{initial}} = C \times 50 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0,893 \times 0,05 \\ = 4,46 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{On a alors : } n(H_2O_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{2\Delta m}{32} \\ = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{\Delta m}{16}. \text{ Où } \Delta m \text{ est exprimée en g.}$$

## II-

1-



2- La vitesse moyenne de disparition de  $H_2O_2$  entre les deux instants  $t_1 = 10$  min et  $t_2 = 25$  min est donnée par :

$$\bar{v} = - \frac{n(H_2O_2)_{25} - n(H_2O_2)_{10}}{25 - 10}$$

D'après la courbe,  $n(H_2O_2)_{10} = 2,90 \times 10^{-2}$  mol et  
 $n(H_2O_2)_{25} = 1,60 \times 10^{-2}$  mol.

D'où  $\bar{v} = 8,67 \times 10^{-4}$  mol . min<sup>-1</sup>.

3- Le temps de demi-réaction est l'intervalle du temps au bout duquel, le nombre de moles initial de  $H_2O_2$  se réduit à sa moitié ( $2,23 \times 10^{-2}$  mol). Le temps qui correspond à cette valeur est  $t_{1/2} = 14,5$  min (voir graphe).

4- D'après la relation de la question (I-2-), on tire :

$$n(H_2O_2)_t = 4,46 \times 10^{-2} - \frac{713 \times 10^{-3}}{16} \approx 0.$$

On en déduit que  $H_2O_2$  a réagi totalement et les espèces

chimiques présentes dans la solution obtenue sont : H<sub>2</sub>O qui est solvant et un produit de la réaction, Fe<sup>3+</sup> qui est un catalyseur et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui est indifférent.

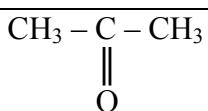
### Troisième exercice (7 points) S. V.

Réponse attendue	Note	Remarques
<p><b>I- Formule de (A)</b></p> <p>1- La formule de (A) peut s'écrire : C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. La loi des proportions définies permet d'écrire :</p> $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16z}{\%O}$ <p>Or, d'après la formule donnée, on a : z = 6 et avec les valeurs des pourcentages données, on tire :</p> <p>x = 15 et y = 26. La formule moléculaire de (A) est alors : C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>.</p> <p>Par analogie avec la formule donnée, on tire que chaque radical R contient <math>\frac{15-6}{3} = 3</math> atomes de carbone et <math>\frac{26-5}{3} = 7</math> atomes d'hydrogène. La formule de R est alors : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.</p> <p>2- RCOOH étant un acide gras, sa chaîne carbonée est non ramifiée. La formule semi-développée de (A) est alors :</p> $  \begin{array}{c}  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\  &   \\  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH} \\  &   \\  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2  \end{array}  $ <p><b>II- Saponification de (A)</b></p> <p>1) L'équation de la réaction de saponification est :</p> $  \begin{array}{c}  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\  &   \\  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH} + 3 \text{Na}^+ + 3 \text{HO}^- \rightarrow \\  &   \\  & \text{O} \\  & \parallel \\  \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - & \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2  \end{array}  $ <p>3 CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - COO<sup>-</sup> + 3 Na<sup>+</sup> + CH<sub>2</sub>OH - CHOH - CH<sub>2</sub>OH Le nom du savon formé est le butanoate de sodium.</p> <p>2) Cette réaction est lente et totale.</p> <p>3) <b>Erreur</b> : le refugérant à boules est bouché. <b>Justification</b> : Le chauffage, avec un réfrigérant bouché, augmente la pression à l'intérieur du montage. Cette pression provoquerait une éclatation du montage.</p> <p>4) - Le chauffage a pour rôle d'accélérer la vitesse de la réaction de saponification.</p>		

<p>- Le rôle du reflux est d'empêcher la perte des constituants du mélange réactionnel par condensation de leurs vapeurs.</p> <p>5- Les deux principales étapes à suivre pour séparer le savon d'autres constituants sont par ordre le relargage (précipitation) et la filtration (séparation du solide).</p> <p><b>III- Synthèse de l'ester</b></p> <p>1- L'équation de la réaction supposée totale est :</p> $\text{CH}_3 - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>2- Il s'agit d'une réaction d'estéification dont l'équation est :</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{OH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 & \xrightleftharpoons[]{} & \\ \parallel & & \\ \text{O} & & \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{O}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} & & \end{array}$ <p>Le nom systématique de l'ester (E) est le butanoate d'éthyle.</p> <p>3- La quantité de matière initiale de (A) :</p> $n(A)_{\text{initial}} = \frac{m_A}{M_A} = \frac{1000}{302} \text{ mol.}$ $(M_A = 12 \times 15 + 26 + 16 \times 6 = 302 \text{ g.mol}^{-1}).$ <p>D'après la série d'équations, la quantité de matière de l'ester qui peut être obtenu si le rendement est total : <math>n(\text{ester})_{\text{formé}} = 3 n(A)_{\text{initial}}</math>.</p> <p>Or le rendement est 60 % et par conséquent la quantité de l'ester formé est : <math>n = 3 \times \frac{1000}{302} \times 0,60 \approx 6 \text{ mol.}</math></p>		
--	--	--

### Troisième exercice (7 points) S. G.

Réponse attendue	Note	Remarque
<p><b>I-</b></p> <p>1- La formule générale d'un monoalcool à chaîne carbonée saturée et non cyclique est de la forme <math>C_nH_{2n+2}O</math>. Sa masse molaire est <math>M = 14n + 2 + 16</math> où le pourcentage en masse d'oxygène :</p> $26,67 = \frac{16 \times 100}{14n + 18} ; \text{ d'où } n = 3 \text{ et la formule moléculaire de (A) est alors : } C_3H_8O.$ <p>2- Les formules semi-développées des isomères possibles de (A) sont:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \text{ et } \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3.$		
<p><b>II-</b></p> <p>1- Le test positif de (B) avec la 2,4 – DNPH prouve que (B) est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone). Le test négatif avec la liqueur de Fehling prouve que (B) est une cétone. La formule de (B) sera</p>		

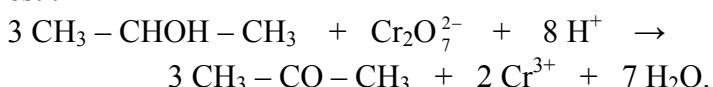


et son nom est : propan-2-one.

(B) provient donc de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire. (A) est alors le propan-2-ol.

2-

L'équation de la réaction d'oxydation ménagée de (A) est :

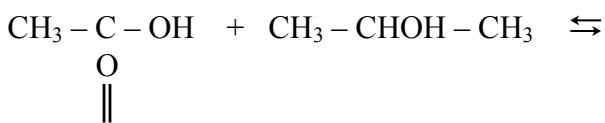


**III-**

Puisque la menthone est une cétone ayant le même squelette carboné que le menthol qui est un alcool secondaire, on peut alors avoir la menthone par une oxydation ménagée du menthol.

**IV-**

1- L'équation de la réaction d'estérification est :



2- Partant d'un mélange initial équimolaire d'acide et d'alcool la limite de pourcentage d'estérification,

$$p = \frac{n(\text{acide})\text{réagissant}}{n(\text{acide})\text{initial}} \times 100$$

or,  $n(\text{acide})\text{réagissant} = n(\text{ester})\text{formé} = 0,12 \text{ mol}$  et

$$n(\text{acide})\text{initial} = 0,2 \text{ mol} \text{ donc, } p = \frac{0,12 \times 100}{0,2} = 60.$$

3) Dans la première expérience on a utilisé un mélange initial équimolaire des deux réactifs et zéro mol d'ester. La courbe doit commencer à zéro et tend vers une limite = 0,6 (60%). Le graphe (c) correspond alors à cette expérience.

Dans la deuxième expérience, on a utilisé 2 mol de l'acide pour 1 mol de (A), ce qui fait augmenter la limite de la réaction à l'équilibre pour dépasser 60 %. La courbe du graphe (a) commence à zéro et tend vers une limite maximale comprise entre 0,6 et 1. Ce qui correspond à la 2<sup>ème</sup> expérience.

Dans la troisième expérience, on a introduit à l'état initial 0,5 mol d'ester et par conséquent, la courbe qui va représenter la variation de la quantité de l'ester en fonction du temps doit commencer avec 0,5 mol de l'ester, c'est la courbe du graphe (b) qui correspond à cette expérience.

4- La réaction d'estérification d'un acide par un alcool est athermique. L'élévation de la température n'affecte pas la

limite d'estérification de cette réaction.  
(principe de Le Chatelier).

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)** **Détermination de la formule d'un acide carboxylique**

L'analyse d'un composé organique liquide a montré que sa formule moléculaire est de la forme  $C_nH_{2n}O_2$ . De plus, l'identification de ses propriétés montre qu'il est un acide.

#### Donnée :

- Masses molaires atomiques en  $g \cdot mol^{-1}$  :  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_O = 16$

#### I- Préparation d'une solution aqueuse de ce composé

On introduit 4,70 g de cet acide (noté HA) dans de l'eau distillée pour obtenir 1 L de solution.  
Choisir, de la liste ci-après le matériel, à utiliser pour réaliser cette préparation.

#### Liste du matériel :

- éprouvette graduée : 20 mL ;
- béchers : 200, 500 et 1000 mL ;
- entonnoir ;
- balance de précision ;
- fioles jaugées : 200, 500 et 1000 mL ;
- pipettes : 10 et 25 mL.

#### II- Dosage de la solution aqueuse de HA

On réalise un dosage pH-métrique de 30 mL de la solution aqueuse, déjà préparée, à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On groupe les résultats de variation du pH en fonction du volume  $V_b$  de la base ajoutée dans le tableau suivant :

$V_b(\text{mL})$	0	5	10	15	20	25	28	30	32	34	36	40
pH	2,4	3,4	3,6	3,7	3,9	4,3	4,8	5,5	10,9	11,4	11,6	11,7

- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $\text{pH} = f(V_b)$ . Prendre les échelles suivantes : abscisses (1 cm pour 5 mL) et ordonnées (1 cm pour 1 unité de pH).
- Déduire à partir de la courbe :
  - les coordonnées du point d'équivalence ;
  - le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$ .

#### III- Détermination de la formule de HA

- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration de la solution aqueuse de HA.
- Déduire la formule structurale de HA et donner son nom.

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Estérification et vitesse moyenne de formation**

Un mélange (G) de 12 g d'acide éthanoïque et 15 mL de propan-1-ol est porté à 100 °C avec un dispositif de chauffage convenable où la température est maintenue constante.

**Données :**

- Masses molaires en g.mol<sup>-1</sup> : M<sub>propan-1-ol</sub> = 60 ; M<sub>acide éthanoïque</sub> = 60.
- Masse volumique de propan-1-ol : μ = 0,80 g.mL<sup>-1</sup>.

**I- Réaction d'estérification**

L'acide éthanoïque et le propan-1-ol réagissent par une réaction d'estérification.

- 1- Écrire, en utilisant les formules structurales, l'équation de cette réaction d'estérification.
- 2- Nommer l'ester formé.
- 3- Donner deux caractéristiques de cette réaction.

**II- Cinétique de cette estérification**

- 1- Déterminer, en moles, la quantité de matière de chaque réactif dans le mélange initial (G).
- 2- Au bout de 10 heures de chauffage, on extrait un échantillon du mélange réactionnel. Après avoir fait « la trempe », un dosage de l'échantillon montre qu'il reste 0,12 mol d'acide dans ce mélange.  
Calculer, en moles, la quantité de matière d'ester formé à cet instant.
- 3- Préciser le rôle de « la trempe ».
- 4- Après 20 heures de chauffage, dans les mêmes conditions expérimentales, d'un mélange d'acide et d'alcool identique au mélange (G), il se forme 0,10 mol d'ester.  
Sachant qu'à partir d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire le rendement de l'estérification à l'équilibre est de 67 %, préciser si l'équilibre est atteint ou non.
- 5- Donner l'expression de la vitesse moyenne de formation de l'ester entre deux instants t et t'. Calculer cette vitesse pour t = 10 h et t' = 20 h.

**III- Rendement de l'estérification**

Expliquer si chacun des moyens ci-après est convenable pour augmenter le rendement d'estérification à l'équilibre :

- a) l'ajout d'un catalyseur ;
- b) l'ajout d'un excès de l'un des réactifs : alcool ou acide.

### Troisième exercice (7 points) Préparation et dosage de la propanone

Dans un laboratoire de chimie, on souhaite :

- préparer la propanone ;
- doser la propanone dans l'urine d'un patient diabétique.

Pour cela, on dispose de :

propan-1-ol, propan-2-ol, solution acidifiée de permanganate de potassium, solution concentrée d'hydroxyde de sodium, solution de thiosulfate de sodium, solution du diiode, solution de 2,4-DNPH, réactif de Schiff, bleu de bromothymol (zone de virage : jaune 6,1 – 7,5 bleu), phénolphthaleïne (zone de virage : incolore 8 – 10 rouge violacé), empois d'amidon et matériel nécessaire pour réaliser ces deux activités.

#### I- Préparation de la propanone

Dans le but de préparer la propanone, on réalise séparément l'oxydation d'un échantillon (A) de propan-1-ol et l'oxydation d'un échantillon (B) de propan-2-ol avec un excès d'un oxydant choisi de la liste ci-dessus.

- 1- Indiquer l'oxydant utilisé dans ces deux réactions.
- 2- a) Écrire la formule structurale du composé organique obtenu à partir de l'oxydation de (A) et donner son nom.  
b) Décrire, en utilisant la liste ci-dessus, un test chimique pour identifier ce composé organique.
- 3- a) Écrire la formule structurale du composé organique obtenu à partir de l'oxydation de (B).  
b) Décrire, en utilisant la liste ci-dessus, deux tests chimiques simples qui permettraient d'identifier ce composé organique.

#### II- Dosage de la propanone

Le dosage de la propanone, dans l'urine d'un patient diabétique, consiste à une oxydation de la propanone par le diiode dans un milieu basique. La réaction de ce dosage est représentée par l'équation suivante :

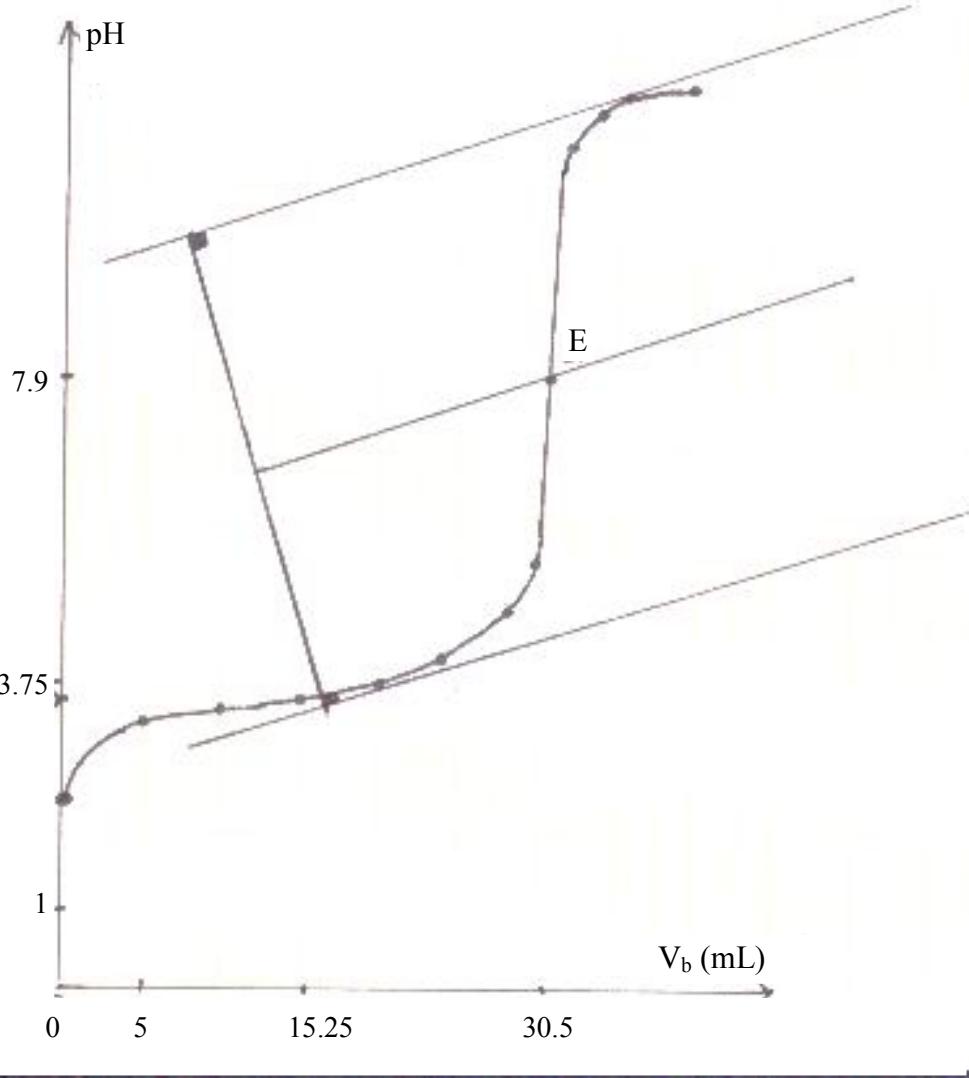


Cette réaction est réalisée avec un excès de diiode. Le diiode qui n'a pas réagi, est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium, en présence de l'empois d'amidon.

Pour cela, on mélange dans un bêcher un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  d'urine et un volume  $V_2 = 25 \text{ mL}$  d'une solution de diiode de concentration  $C_2 = 0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ , en milieu basique. Le dosage par la solution de thiosulfate de sodium montre que la quantité du diiode en excès dans le bêcher est égale à  $8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ .

- 1- Justifier si l'oxydation de la propanone par le diiode, dans cette réaction, est ménagée.
- 2- Quel est l'intérêt de l'utilisation de l'empois d'amidon dans le dosage de diiode par le thiosulfate ?
- 3- Déterminer la concentration de la propanone dans l'urine du patient.

**Premier exercice (6 points)**  
**Détermination de la formule d'un acide carboxylique**

Réponse attendue	Note	Commentaire
I- 1- Le matériel à utiliser pour réaliser cette préparation est constitué de l'éprouvette graduée de 20 mL, de la balance, de l'entonnoir et la fiole jaugée de 1000 mL.	1	0 si on n'utilise pas la balance ou si on n'a pas choisi la fiole de 1000 mL
II- 1-	1	
		
2- a) Les coordonnées du point d'équivalence, comme montre le graphe, sont : $V_{bE} = 30,5 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 7,9$ . b) Le $pK_a$ du couple $\text{HA}/\text{A}^-$ est égal au pH qui correspond à $V_b = V_{bE}/2 = 15,25 \text{ mL}$ et $pK_a = 3,75$ .	0,75 0,5	0 dans le cas d'absence de la méthode des tg //
III- 1- L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ . 2- À l'équivalence, on a : $n_{\text{HA}}$ dans 30 mL = $n_{\text{HO}^-}$ dans le volume versé à l'équivalence. Or, dans une solution $n_{(\text{soluté en mol})} = C_{\text{mol.L}^{-1}} \times V_{\text{solution en L}}$ .	0,5 0,75	0 pour : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

D'où : $C = \frac{0,10 \times 30,5}{30} = 0,102 \text{ mol.L}^{-1}$ .	
3- La masse de 4,70 g dissoute dans 1 L de (S) correspond à 0,102 mol. La masse molaire de HA est donc : $M = \frac{4,70}{0,102} = 46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ . La formule est $C_nH_{2n}O_2$ , on a alors : $14n + 32 = 46$ et $n = 1$ . La formule moléculaire est $CH_2O_2$ . Il s'agit d'un acide de formule structurale : $\begin{array}{c} H - C - OH \\    \\ O \end{array}$ dont le nom est l'acide méthanoïque	1,5

## Deuxième exercice (7 points)

### Estérification et vitesse moyenne de formation

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1- L'équation de la réaction d'estérification est : $\text{CH}_3 - \underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{C}} = \text{O} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\substack{  \\ \text{O}}}{{\text{C}}} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0,75	
2- L'ester est l'éthanoate de propyle.	0,25	
3- Cette réaction est : lente, limitée, athermique.	0,25x2	
II-		
1- La quantité de matière n est donnée par : $n = m \text{ en g} / M \text{ en g.mol}^{-1}$ .	0,25	
$n_{\text{acide}} = \frac{12}{60} = 0,2 \text{ mol.}$		
$n_{\text{alcool}} = \mu x V / M = \frac{0,80 \times 15}{60} = 0,2 \text{ mol.}$	0,5	
2- D'après l'équation : $n_{\text{ester formé}} = n_{\text{acide réagissant}} = n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}}$ . $n_{\text{ester formé}} = 0,2 - 0,12 = 0,08 \text{ mol.}$	0,75	
3- Le rôle de la trempe est de bloquer toute réaction autre que celle de dosage.	0,5	
4-		
a) Le mélange (G) est équimolaire, son rendement d'estérification à l'équilibre est donc 67 %, ( $R = \frac{n_{\text{ester expérimental}}}{n_{\text{ester théorique}}} \times 100$ ). Or après 20 heures de chauffage, on a obtenu 0,1 mol d'ester qui correspond à un rendement :	0,25	
$R = \frac{0,1 \times 100}{0,2} = 50 \text{ %. Ce rendement est plus petit que 67 %, l'équilibre n'est pas donc atteint à cette date.}$	0,75	
5- La vitesse moyenne entre les instants t et t' est donnée par l'expression :	0,5x2	
$v = \frac{n_{\text{ester}(t')} - n_{\text{ester}(t)}}{t' - t} = \frac{0,1 - 0,08}{20 - 10} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.h}^{-1}$ .		
III-		
1-		
a) L'ajout d'un catalyseur n'est pas un moyen convenable pour		

augmenter le rendement de la réaction d'estéification car cet ajout fait diminuer le temps au bout duquel on atteint l'équilibre. b) l'ajout de l'un des deux réactifs fait déplacer l'équilibre dans le sens direct et par conséquent, il fait augmenter le rendement de cette réaction.	0,75 0,75	
--	--------------	--

**Troisième exercice (7 points)**  
**Préparation et dosage de la propanone**

Réponse attendue	Note	Commentaire
I-		
1-		
a) l'oxydant utilisé pour réaliser l'oxydation des deux alcools est la solution acidifiée de permanganate de potassium.	0,5	
2-		
a) a) La formule du composé obtenu par l'oxydation ménagée de (A) avec un excès de l'oxydant est : CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub> – C – OH c'est l'acide propanoïque	0,75	
 O		
b) Ce composé colore en jaune une solution bleue de B.B.T.	0,5	
3-		
a) La formule du composé obtenu est CH <sub>3</sub> – C – CH <sub>3</sub>	0,5	
 O		
b) On traite le composé avec une solution de 2,4-DNPH, il y a formation d'un précipité jaune (le composé est carbonylé). Ce composé donne un test négatif avec le réactif de Schiff.	1	
II-		
1- Dans une oxydation ménagée la chaîne carbonée est conservée, or dans cette oxydation la chaîne carbonée a subi un changement. Cette oxydation n'est pas donc une oxydation ménagée.	1	
2- L'utilisation de l'embois d'amidon sert à détecter l'équivalence avec plus de précision ; car il donne une coloration bleue avec le diiode même avec de petites traces.	1	
3- $n_{\text{diiode réagissant avec la propanone}} = n_{\text{diiode initial}} - n_{\text{diiode en excès}} = C_2 \times V_2 - 8 \times 10^{-4}$	1,75	
D'après l'équation, on a :		
$n_{\text{propanone dans 10 mL de l'urine}} = n_{\text{diiode réagissant avec la propanone}} / 3$		
C <sub>1</sub> est la concentration de l'urine en propanone.		
$C_1 \times V_1 = \frac{C_2 \times V_2 - 8 \times 10^{-4}}{3}$ . D'où $C_1 = \frac{0,08 \times 25 \times 10^{-3} - 8 \times 10^{-4}}{3 \times 10^{-3}} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$		

الاسم: الرقم:	مسابقة في 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 (6 points) Réaction d'estérification

On dispose de deux flacons dont les étiquettes portent les indications suivantes :

flacon (1) : acide (A) de formule R – COOH ;

flacon (2) : alcool de formule C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH.

Le but de cet exercice est d'identifier le contenu de chacun de ces deux flacons.

#### Données :

- Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : M<sub>(H)</sub> = 1 ; M<sub>(C)</sub> = 12 ; M<sub>(O)</sub> = 16.

- La valeur de la constante d'équilibre K<sub>c</sub> de la réaction d'estérification :

\* d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est K<sub>c</sub> = 4,2 ;

\* d'un acide carboxylique et d'un alcool secondaire est K<sub>c</sub> = 2,2.

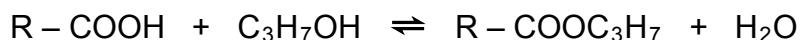
#### I- Identification de l'acide carboxylique (A)

La déshydratation de 1,48 g de (A), en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comme agent déshydratant, conduit à la formation de l'anhydride de l'acide (A) et de 0,01 mol de H<sub>2</sub>O.

- 1- Écrire l'équation de cette réaction de déshydratation.
- 2- Déterminer la quantité de matière (nombre de moles) de (A). Déduire sa masse molaire.
- 3- Montrer que la formule moléculaire de (A) est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, sachant que R est un groupe alkyle.
- 4- Ecrire la formule semi-développée de (A) et donner son nom.

#### II- Identification de l'alcool par estérification

On chauffe un mélange de l'acide (A) et de l'alcool pendant un certain temps. Il s'établit dans le milieu réactionnel de volume V, un équilibre homogène représenté par l'équation suivante :



On dose la quantité d'acide restant à l'équilibre, ce qui permet de déterminer la quantité de matière de chaque constituant du système à l'équilibre. Le résultat est donné dans le tableau suivant :

Constituant	R – COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	R – COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H <sub>2</sub> O
n équilibre (mol)	0,111	0,032	0,088	0,088

- Préciser le rôle du chauffage dans cette réaction et son effet sur l'état d'équilibre.
- Déterminer la constante d'équilibre  $K_c$  et déduire la classe de l'alcool utilisé.
- Écrire la formule semi-développée de cet alcool et donner son nom.
- Écrire la formule semi-développée de l'ester obtenu dans cette réaction et donner son nom.

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Solution d'ammoniac**

L'ammoniac est commercialisé sous forme de solutions concentrées dans des flacons bruns.

**Donnée :**

- L'ammoniac est une base faible correspondant au couple :  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

**I- Dosage d'une solution commerciale d'ammoniac ( $S_0$ )**

Pour doser une solution commerciale d'ammoniac, ( $S_0$ ), on la dilue 100 fois pour obtenir une solution (S). On titre un volume  $V_S = 20 \text{ mL}$  de la solution (S) en présence d'un indicateur coloré par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume ajouté de la solution acide pour atteindre l'équivalence est :  $V_{aE} = 21,6 \text{ mL}$ .

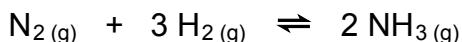
- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- Déterminer la concentration de la solution (S). En déduire que celle de la solution ( $S_0$ ) est  $C_0 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Préciser, en tenant compte des espèces présentes, la nature acido-basique du pH à l'équivalence.
- Choisir, en justifiant, parmi les deux indicateurs donnés dans le tableau ci-dessous, celui qui convient le plus pour détecter l'équivalence.

Indicateur	Zone de virage
Rouge de méthyle	Rouge : 4,2 – 6,2 : jaune
Phénolphtaléine	Incolore : 8,2 – 10 : rouge violacé

- Indiquer le changement de couleur observé lors du dosage.

**II- Synthèse de l'ammoniac pour préparer ( $S_0$ )**

L'ammoniac est synthétisé à partir d'un mélange constitué de  $n$  mol de  $\text{N}_2$  et de  $3 n$  mol de  $\text{H}_2$ . Cette réaction de synthèse est limitée. Elle est représentée par l'équation suivante :



- On désigne par  $\alpha$  le coefficient de conversion de  $\text{N}_2$  à l'équilibre.  
Reproduire, sur la feuille des réponses, le tableau suivant et le compléter en fonction de  $n$  et de  $\alpha$  :

	$\text{N}_2\text{(g)}$	$\text{H}_2\text{(g)}$	$\text{NH}_3\text{(g)}$	quantité de matière totale $n_t$
État initial (mol)	$n$	$3 n$	0	
État d'équilibre (mol)				

- 2- P est la pression totale à l'équilibre. Donner, en fonction de  $\alpha$  et de P, l'expression de la pression partielle de chaque constituant à l'équilibre.
- 3- À l'équilibre,  $P(NH_3) = 2 P(N_2)$ .
  - / a) Trouver la valeur de  $\alpha$ .
  - b) En déduire la valeur de  $n$  nécessaire pour préparer 1 L de la solution ( $S_0$ ) de concentration  $C_0 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Troisième exercice (7 points) Thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium hydraté ( $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$ ) est un solide blanc. Il subit une dismutation en milieu fortement acide et il est utilisé comme réducteur dans le dosage des solutions de diiode.

#### Données :

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_{(H)} = 1$  ;  $M_{(O)} = 16$  ;  $M_{(Na)} = 23$  ;  $M_{(S)} = 32$ .

#### I- Préparation d'une solution de thiosulfate de sodium

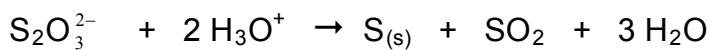
On souhaite préparer 500 mL d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1- Déterminer la masse de thiosulfate de sodium hydraté nécessaire pour cette préparation.
- 2- Choisir, parmi la liste ci-après, le matériel nécessaire pour cette préparation.
 

-balance de précision	- pipettes jaugées : 10 et 20 mL
- bêchers : 250 et 500 mL	- spatule
- fioles jaugées : 250 et 500 mL	- verre de montre
- burette	- éprouvettes graduées : 50 et 100 mL
- entonnoir	

#### II- Dismutation du thiosulfate de sodium

Au temps  $t = 0$ , on verse, dans un bêcher contenant un volume  $V = 40 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , un excès d'acide chlorhydrique concentré. Au cours du temps, on observe la formation progressive de fines particules solides. L'équation de cette réaction est :

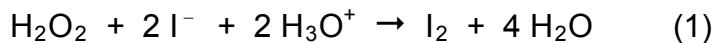


- 1- Montrer que la quantité de matière du soufre formé à la fin de la réaction est égale à  $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- 2- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation de la quantité du soufre solide formé en fonction du temps :  $n_{(s)} = f(t)$  et passant par les points d'abscisses  $t = 0$  ;  $t_{1/2} = 1 \text{ min}$  et le point dont les coordonnées sont : [ $t = 5 \text{ min}$  et  $n_{(s)} = 2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ]. Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 1 min ; en ordonnées 1 cm pour  $4 \times 10^{-3} \text{ mol}$
- 3- Préciser l'évolution de la vitesse de formation du soufre au cours du temps. Déduire le facteur cinétique responsable de cette évolution

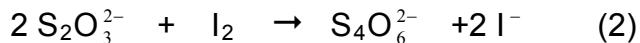
### III- Dosage indirect de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Au temps t = 0, on introduit dans un bécher une solution de peroxyde d'hydrogène, un excès d'une solution d'iodure de potassium et d'acide sulfurique concentré.

Au cours du temps, on observe une coloration du milieu réactionnel qui devient de plus en plus foncée. L'équation de cette réaction est :



Dans le but de déterminer la quantité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> restante dans le milieu réactionnel à un instant donné t, on plonge le bécher dans un bain d'eau glacée. On dose, ensuite, le diiode formé par une solution de thiosulfate de concentration C = 0,5 mol.L<sup>-1</sup> en présence d'empois d'amidon. L'équation de la réaction est :



1- Préciser l'intérêt de plonger le bécher du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.

2- Montrer qu'à l'instant t, on a la relation : n<sub>t</sub> = n<sub>0</sub> -  $\frac{C \cdot V_E}{2}$  où :

$$n_0 = n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ à } t = 0 ;$$

$$n_t = n(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ restant à l'instant } t ;$$

C = concentration de la solution de thiosulfate de sodium utilisée dans le dosage ;

V<sub>E</sub> = volume de la solution de thiosulfate de sodium ajouté à l'équivalence.

3- Calculer V<sub>E∞</sub> qu'il faut ajouter pour doser le diiode formé à la fin de la réaction (1) ; sachant que n<sub>0</sub> = 0,01 mol.

4- Expliquer la formation du trouble (fines particules solides) dans le bécher lorsque le volume ajouté de la solution de thiosulfate de sodium dépasse V<sub>E∞</sub>.

**Barème de chimie**  
**Premier exercice (6 points)**  
**Réaction d'esterification**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<b>I-</b>		
1- L'équation de la réaction de déshydratation de R-COOH est : $2 \text{R}-\text{COOH} \rightarrow (\text{R}-\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0,75	
2- D'après les coefficients stoechiométriques, on peut écrire : $n(\text{RCOOH})_{\text{réagissant}} = 2 n(\text{H}_2\text{O})_{\text{formé}} = 2 \times 0,01 = 0,02 \text{ mol.}$	0,5	
La masse molaire est donnée par $M = \frac{m}{n} = \frac{1,48}{0,02} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ .	0,25	
3- Dans la formule R – COOH, R est un alkyle de formule $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , dont la masse est $14n+1$ . D'où : $M = 74 = 14n+1+12+32+1$ . On tire $n = 2$ et la formule de (A) est $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ .	0,75	
4- La formule semi-développée de (A) est : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Son nom est l'acide propanoïque.	0,25 0,25	
<b>II-</b>		
1- Le chauffage diminue le temps au bout duquel on atteint l'équilibre .Il n'a aucun effet sur l'équilibre car la réaction est athermique.	2x0,25	
2- La constante d'équilibre est donnée par l'expression : $K_c = \frac{[\text{R}-\text{COOC}_3\text{H}_7][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{R}-\text{COOH}][\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]}$ . Avec les valeurs données, on	0,25	
a : $K_c = \frac{\frac{0,088}{V}x \frac{0,088}{V}}{\frac{0,111}{V}x \frac{0,032}{V}} = 2,18$ . V est le volume du milieu réactionnel.	1	
En comparant la valeur de $K_c$ avec les deux valeurs données (4,2 et 2,2) on déduit que l'alcool est secondaire.	0,5	
3- La formule semi-développée est $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ . C'est le propan-2-ol.	0,25 0,25	
4- La formule semi-développée de l'ester est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\underset{\text{CH}_3}{\mid}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}_3$	0,25	
C'est le propanoate de 1-méthyléthyle.	0,25	

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Solution d'ammoniac**

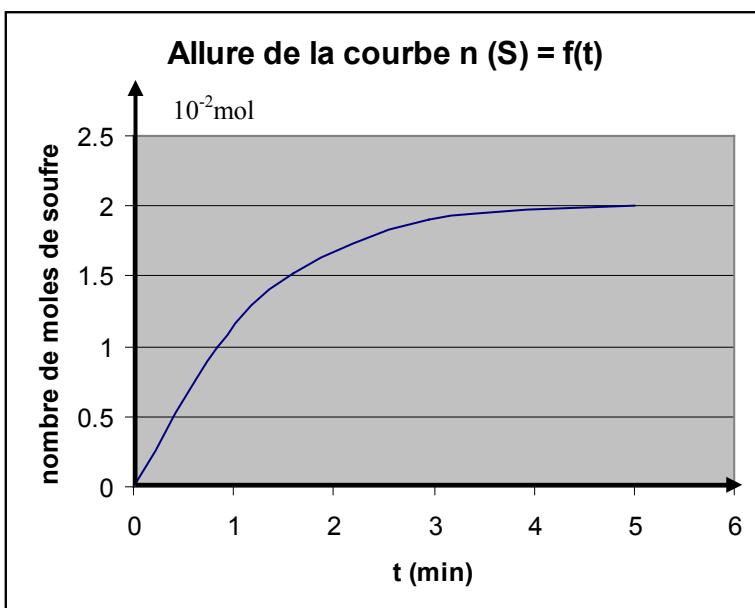
Réponse attendue	Note	Commentaire
<b>I-</b>		
1- L'équation de la réaction de dosage est : $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,5	
2- À l'équivalence, on a : $n(\text{NH}_3)_{\text{dans } 20 \text{ mL de (S)}} = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{dans } 21,6 \text{ mL de l'acide}}$ . On peut	0,25	

écrire :																	
$C_{(S)} \times V_{(S)} = C_a V_{aE}$ . On tire : $C_{(S)} = \frac{0,1 \times 21,6}{20} = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}$ .	0,5																
La solution (S) est obtenue en diluant 100 fois la solution ( $S_0$ ), la concentration de ( $S_0$ ) est alors : $C_0 = 100 \times C_{(S)} = 100 \times 0,108 = 10,8 \text{ mol.L}^{-1}$ .	0,25																
3- Les espèces présentes à l'équivalence, autres que l'eau, sont $\text{NH}_4^+$ et $\text{Cl}^-$ . $\text{Cl}^-$ est indifférent, par contre $\text{NH}_4^+$ est un acide faible, ce qui rend le milieu acide ( $\text{pH} < 7$ ) à l'équivalence.	0,75																
4- Puisque le pH à l'équivalence est inférieur à 7, l'indicateur le plus convenable pour détecter l'équivalence est celui dont la zone de virage est limitée par des valeurs inférieures à 7 : le rouge de méthyle.	0,5																
5- D'abord la solution est jaune (solution (S) basique), elle devient rouge après l'équivalence.	0,5																
<b>II-</b>																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th><math>\text{N}_2 \text{ (g)}</math></th> <th><math>\text{H}_2 \text{ (g)}</math></th> <th><math>\text{NH}_3 \text{ (g)}</math></th> <th><math>n_{\text{total (mol)}}</math></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Etat initial</b></td> <td><math>n</math></td> <td><math>3n</math></td> <td>0</td> <td><math>4n</math></td> </tr> <tr> <td><b>Etat d'équilibre</b></td> <td><math>n(1-\alpha)</math></td> <td><math>3n(1-\alpha)</math></td> <td><math>2n\alpha</math></td> <td><math>2n(2-\alpha)</math></td> </tr> </tbody> </table>		$\text{N}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	$n_{\text{total (mol)}}$	<b>Etat initial</b>	$n$	$3n$	0	$4n$	<b>Etat d'équilibre</b>	$n(1-\alpha)$	$3n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$2n(2-\alpha)$	1	
	$\text{N}_2 \text{ (g)}$	$\text{H}_2 \text{ (g)}$	$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	$n_{\text{total (mol)}}$													
<b>Etat initial</b>	$n$	$3n$	0	$4n$													
<b>Etat d'équilibre</b>	$n(1-\alpha)$	$3n(1-\alpha)$	$2n\alpha$	$2n(2-\alpha)$													
2- Dans un mélange gazeux, la pression partielle $P_i = \frac{n_i}{n_t} \times P$ .	1,5																
D'où : $P(\text{N}_2) = \frac{n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)}$ ,																	
$P(\text{H}_2) = \frac{3n(1-\alpha)}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{3(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)}$ et																	
$P(\text{NH}_3) = \frac{2n\alpha}{2n(2-\alpha)} \times P = \frac{2\alpha P}{2(2-\alpha)} = \frac{\alpha P}{(2-\alpha)}$	0,5																
3- La valeur de $\alpha$ qui vérifie la relation $P(\text{NH}_3) = 2P(\text{N}_2)$ est donnée par la relation : $\frac{\alpha P}{(2-\alpha)} = 2 \frac{(1-\alpha)P}{2(2-\alpha)}$ . D'où : $\alpha = 0,5$ .																	
4- Pour préparer 1 L de ( $S_0$ ) on a besoin de $1 \times 10,8 = 10,8 \text{ mol}$ d'ammoniac. Or $n(\text{NH}_3) = 2n\alpha$ . On a alors :	0,75																
$10,8 = 2n\alpha = 2n \times 0,5$ et $n = 10,8 \text{ mol}$ .																	

**Troisième exercice (7 points)**  
**Thiosulfate de sodium**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<b>I-</b>		
1- Pour préparer cette solution, on a besoin de $n = C \times V \text{ mol}$ de thiosulfate hydraté de masse $m = C \times V \times M$ , avec $M = 2 \times 23 + 2 \times 32 + 3 \times 16 + 2 \times 18 = 194 \text{ g.mol}^{-1}$ . D'où : $m = 0,5 \times 500 \times 10^{-3} \times 194 = 48,5 \text{ g}$ .	0,75	
2- Le matériel nécessaire à cette préparation comporte : balance de précision, fiole jaugée de 500mL, entonnoir, verre de montre et spatule.	1,25	
<b>II-</b>		
1- $n(S)$ à la fin de la réaction = $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{initial}} = C \times V = 0,4 \times 50 \times 10^{-3} = 2.10^{-2} \text{ mol}$ .	0,5	

2- À  $t = 0$ ,  $n(S) = 0$  et à  $t_{1/2}$ ,  $n(S)$  formé =  $\frac{n(S)_\infty}{2} = 1.10^{-2}$  mol



3- La valeur de la vitesse est égale à la pente de la tangente à la courbe :  $n(S) = f(t)$  à tout instant  $t$ . L'observation montre que cette pente diminue lorsque le temps augmente. On tire alors que la vitesse diminue en fonction du temps.

En effet, lorsque le temps augmente la concentration des réactifs diminue ce qui fait diminuer la vitesse. La concentration des réactifs est alors le facteur cinétique responsable de cette variation de vitesse.

### III-

1- L'intérêt de plonger le bêcher du milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée est de bloquer la réaction par abaissement brusque de la température.

2- D'après l'équation de la réaction (1), on a :

$$n(H_2O_2) \text{ réagissant} = n(I_2) \text{ formé} = n(H_2O_2) \text{ à } t=0 - n(H_2O_2) \text{ restant à } t.$$

$$n(I_2) \text{ formé} = n_0 - n_t.$$

D'après l'équation de la réaction (2), on a :

$$n(I_2) \text{ formé dans la réaction (1)} = n(I_2) \text{ réagissant dans (2)} = \frac{n(S_2O_3^{2-}) \text{ versé}}{2}$$

$$= \frac{CxV_E}{2}. \text{ D'où :}$$

$$n_t = n_0 - \frac{CxV_E}{2}.$$

$$3- \text{À } t_\infty n_t = 0 \Rightarrow n_0 - \frac{CxV_{E_\infty}}{2} = 0 \Rightarrow V_{E_\infty} = \frac{2n_0}{C} =$$

$$\frac{2 \times 0,01}{0,5} = 0,04 \text{ L ou } 40 \text{ mL.}$$

4- Lorsque le volume de thiosulfate de sodium dépasse 40 mL, l'excès de thiosulfate se trouvant en milieu fortement acide subit la dismutation qui fait apparaître des fines particules solides de

0,5

0,5

0,5

0,5

0,5

1

0,5

0,5

soufre.

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)**  
**Acide benzoïque et benzoate de sodium**

L'acide benzoïque ( $C_6H_5COOH$ ) et le benzoate de sodium ( $C_6H_5COONa$ ) sont utilisés comme conservateurs alimentaires surtout dans les boissons rafraîchissantes sans alcool.

Le but de cet exercice est l'étude du comportement de ces deux composés en solution aqueuse.

**Données :**

- Cette étude est réalisée à  $25^{\circ}C$ .
- Solubilité de l'acide benzoïque :  $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ .
- Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  
acide benzoïque  $M_1 = 122$  ; benzoate de sodium  $M_2 = 144$ .
- Le benzoate de sodium est un composé ionique très soluble dans l'eau.
- Le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .
- $pK_a (C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$ .

**I- Solution aqueuse de benzoate de sodium**

On dissout une masse  $m = 0,36 \text{ g}$  de benzoate de sodium dans l'eau distillée de manière à obtenir un volume  $V$  d'une solution de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le pH de cette solution est égal à 8,1.

- 1- Choisir, de la liste du matériel disponible citée ci-dessous, l'ensemble indispensable à cette préparation. (Un calcul préalable est nécessaire).
  - Balance de précision.
  - Eprouvettes graduées: 50, 100 et 250 mL.
  - Entonnoir.
  - Fioles jaugées : 50, 250 et 500 mL.
  - Spatule.
  - Verre de montre.
- 2- Écrire l'équation de la réaction entre l'ion benzoate et l'eau.
- 3- Déterminer le degré de conversion de l'ion benzoate en acide benzoïque.

**II- Vérification de la solubilité de l'acide benzoïque**

On introduit une masse  $m'$  d'acide benzoïque dans un bêcher contenant de l'eau distillée.

On agite le contenu du bêcher; de petits grains restent en suspension.

Après filtration du mélange, on obtient une solution qu'on note (S).

On dose un volume  $V_a = 20 \text{ mL}$  de (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{bE} = 13,6 \text{ mL}$ .

- 1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2- On dispose, au laboratoire, des deux indicateurs suivants :
  - Hélianthine dont la zone de virage est : rouge 3,1 – orange – 4,4 jaune.
  - Phénolphtaléine dont la zone de virage est : incolore 8,2 – rose – 10 rouge violacé.
- a) Choisir, en justifiant, l'indicateur convenable pour ce dosage.
- b) Expliquer comment détecter l'équivalence dans ce dosage.
- 3- Déterminer la concentration  $C_a$  de la solution (S).
- 4- Vérifier la valeur de la solubilité de l'acide benzoïque ( $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ).

### **III- Préparation d'un mélange de deux solutions : acide benzoïque et benzoate de sodium**

On mélange un volume  $V_1$  d'une solution d'acide benzoïque de concentration  $C_1 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et un volume  $V_2$  d'une solution de benzoate de sodium de concentration  $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient une solution tampon de volume  $V = 300 \text{ mL}$  et de  $\text{pH} = 4,0$ .

- 1- Donner les caractéristiques de cette solution.
- 2- Déterminer  $V_1$  et  $V_2$ .

### **Deuxième exercice (7 points) Identification d'un ester**

L'analyse d'un échantillon d'un ester (A) de formule  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$  donne les pourcentages massiques suivants : C = 54,5 % et H = 9,1 %.

L'objectif de cet exercice est l'identification de (A).

#### **Donnée :**

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  et  $M_O = 16$

#### **I- Formule moléculaire et isomères de (A)**

- 1- Déterminer la formule moléculaire de (A).
- 2- Écrire les formules semi-développées des esters isomères de (A).
- 3- Donner la formule semi-développée d'un isomère de fonction de (A) et donner son nom.

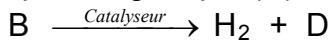
#### **II- Réaction d'hydrolyse de (A)**

On fait l'hydrolyse de 0,02 mol de (A) avec 0,02 mol de ( $\text{H}_2\text{O}$ ), en présence d'un catalyseur convenable. On atteint un état d'équilibre chimique.

- 1- Écrire l'équation de cette réaction d'hydrolyse en représentant (A) par  $\text{R}-\text{COOR}'$ .
- 2- Dresser un tableau qui représente l'état initial et l'état d'équilibre de cette hydrolyse en fonction de la quantité de matière, x, de l'alcool (B) formé à l'équilibre.
- 3- La constante d'équilibre de cette réaction d'hydrolyse est égale à 0,25. Montrer que  $x = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .

### III- Identification de (A)

La déshydrogénération catalytique, de la quantité de (B) formé à l'équilibre, conduit à la formation de 387 mg d'un composé organique (D) selon l'équation suivante :

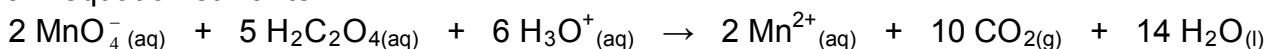


Le composé (D) réduit la liqueur de Fehling.

- 1- Préciser la famille de (D) et la classe de l'alcool (B).
- 2- Déterminer la masse molaire de (D) et celle de (B).
- 3- Déduire les formules semi-développées de B, et A et donner leurs noms.

### **Troisième exercice (6 points)** **Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate**

Les ions permanganate ( $MnO_4^-$ ) réagissent avec l'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ) en milieu acide selon l'équation suivante :



où ( $MnO_4^-$ ) est la seule espèce colorée dans ce milieu réactionnel.

**Donnée** :  $MnSO_4$  est un composé ionique soluble dans l'eau.

### I- Facteurs cinétiques

Pour étudier l'effet de quelques facteurs cinétiques sur la vitesse de cette réaction, on réalise les trois mélanges ci-dessous :

(Pour chacun des mélanges, la solution de permanganate de potassium est introduite à  $t = 0$ ).

	<b>Mélange (A)</b>	<b>Mélange (B)</b>	<b>Mélange (C)</b>
$H_2C_2O_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
$H_2SO_4$ concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	0	60 mL	0
Température $\theta$	20 °C	20 °C	40 °C
$KMnO_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
$\Delta t$	$\Delta t_{(A)} = 140 \text{ s}$	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(C)} = 22 \text{ s}$

$\Delta t$  est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Interpréter la décoloration de la solution à la fin de la réaction.
- 2- En se référant aux résultats du tableau ci-dessus :
  - a) En comparant les états initiaux des mélanges :
    - A et B d'une part,
    - A et C d'autre part,
 indiquer le facteur cinétique étudié dans chaque cas.
  - b) Déduire l'effet de chaque facteur sur la vitesse de la réaction.
  - c) Préciser la condition expérimentale la plus convenable qu'il faut assurer pour qu'on puisse doser la solution d'acide oxalique de concentration  $C_1$  par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration  $C_3$ .

## II- Étude du mélange (B)

On réalise, à la même température  $\theta = 20^\circ\text{C}$ , les deux mélanges suivants :  
 (Pour le mélange (D), la solution de permanganate de potassium et les grains de  $\text{MnSO}_4$  sont introduits à  $t = 0$ )

	<b>Mélange (B)</b>	<b>Mélange (D)</b>
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 : C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$	$V_1 = 20 \text{ mL}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$ concentré	$V_2 = 10 \text{ mL}$	$V_2 = 10 \text{ mL}$
Eau distillée	60 mL	60 mL
Température $\theta$	20 °C	20 °C
$\text{KMnO}_4 : C_3 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$	$V_3 = 10 \text{ mL}$
	-	Quelques grains de $\text{MnSO}_4$
$\Delta t$	$\Delta t_{(B)} = 190 \text{ s}$	$\Delta t_{(D)} = 50 \text{ s}$

$\Delta t$  est la durée nécessaire à l'obtention de la décoloration du mélange.

- 1- Déduire de cette étude le rôle des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans le mélange (D).
- 2- Calculer les concentrations initiales dans le mélange (B) :  $[\text{MnO}_4^-]_0$  et  $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0$ .  
 Déduire la concentration des ions  $\text{Mn}^{2+}$  à  $t = 190 \text{ s}$ .
- 3- Tracer l'allure de la courbe représentant la variation  $[\text{Mn}^{2+}] = f(t)$  dans (B) dans l'intervalle du temps (0 – 190 s).

## اسس تصحيح مادة الكيمياء

**Premier exercice (7 points)****Acide benzoïque et benzoate de sodium**

<b>Réponse attendue</b>	<b>Note</b>	<b>Commentaire</b>
<b>I- Solution aqueuse de benzoate de sodium</b>  1- Calcul de V : $V(\text{solution}) = \frac{n(\text{soluté})}{C} = \frac{m(\text{soluté})}{M(\text{soluté}) \cdot C} = \frac{0,36}{144 \cdot 10^{-2}} = 0,25 \text{ L ou } 250 \text{ mL.}$  l'ensemble à choisir est : balance de précision, spatule et verre de montre pour peser la masse m ; entonnoir et fiole jaugée de 250 mL pour dissoudre m et préparer (S). 2- L'équation de cette réaction est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^-$ 3- La valeur du pH permet de calculer $[\text{HO}^-]$ : $\text{pH} = \text{pK}_e + \log [\text{HO}^-]$ $8,1 = 14 + \log [\text{HO}^-]$ et $[\text{HO}^-] = 1,26 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $\alpha = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) \text{ converti}}{n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) \text{ initial}} = \dots = \frac{[\text{HO}^-]}{C} = \frac{1,26 \times 10^{-6}}{1,0 \times 10^{-2}} = 1,26 \times 10^{-4}$	1  0,5  1	
<b>II- Vérification de la solubilité de l'acide benzoïque</b>  1- L'équation de la réaction de dosage est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 2- a) S'agissant d'un dosage entre un acide faible et une base forte, le pH, à l'équivalence, est supérieur à 7 (milieu basique). L'indicateur qui convient est donc la phénolphthaleine dont la zone de virage est comprise entre 8,2 et 10. b) La solution additionnée de quelques gouttes de phénolphthaleine est incolore, la première goutte de la base ajoutée qui rend la solution rose indique l'équivalence, qui est ainsi détectée à une goutte près. 3- À l'équivalence, on a : $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) \text{ dans } V_a = n(\text{HO}^-) \text{ dans } V_{bE}$ . $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$ . D'où : $C_a = \frac{3,0 \times 10^{-2} \times 13,6}{20} = 2,04 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . 4- La solubilité $s = C_a \times M = 2,04 \times 10^{-2} \times 122 = 0,249 \text{ g.L}^{-1}$ . La solubilité donnée ( $s = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ) est donc vérifiée.	0,5  0,5  0,5  0,75  0,75	
<b>III- Mélange de deux solutions : acide benzoïque et benzoate de sodium</b>  1- Le pH de cette solution tampon varie très peu par dilution ou par addition d'une quantité modérée d'un acide fort ou d'une base forte. 2- Les quantités introduites initialement de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ et de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ se conservent dans la solution obtenue.	0,5	

La relation  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$  permet de calculer  $V_1$  et  $V_2$ .

1

$$4 = 4,2 + \log \frac{\frac{C_2 x V_2}{V}}{C_1 x (V - V_2)} = 4,3 + \log \frac{V_2}{V - V_2};$$

$$\log \frac{V_2}{300 - V_2} = -0,2; \frac{V_2}{300 - V_2} = 0,63. \text{ D'où :}$$

$$V_2 = 116 \text{ mL et } V_1 = 184 \text{ mL.}$$

### Deuxième exercice (7 points) Identification d'un composé organique

Réponse attendue	Note	Commentaire															
<b>I- Formule moléculaire et isomères de (A)</b> 1- La loi des proportions définites permet d'écrire pour la formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_2$ : $\frac{12x}{54,5} = \frac{y}{9,1} = \frac{32}{100 - (54,5 + 9,1)}$ On tire alors : $x = \frac{54,5 \times 32}{12 \times 36,4} = 4$ et $y = 8$ . La formule moléculaire de (A) est $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . 2- Les esters isomères sont : $\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}_2} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$ ; $\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ; $\text{H} - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{H} - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ a) Un des isomères de fonction de A est : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{OH}$ de nom acide butanoïque.	0,5  0,25x 4  2x0,25																
<b>II- Réaction d'hydrolyse de (A)</b> 1- L'équation de la réaction d'hydrolyse est : $\text{R} - \text{COOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R} - \text{COOH} + \text{R}' - \text{OH}$ 2-	0,5																
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th></th> <th>RCOOR'</th> <th><math>\text{H}_2\text{O}</math></th> <th>RCOOH</th> <th><math>\text{R}'\text{OH}</math></th> </tr> <tr> <td>État i(mol)</td> <td>0,02</td> <td>0,02</td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>État <math>\rightleftharpoons</math>(mol)</td> <td><math>0,02 - x</math></td> <td><math>0,02 - x</math></td> <td><math>x</math></td> <td><math>x</math></td> </tr> </table> 3- La constante relative à l'équation de cet équilibre est :		RCOOR'	$\text{H}_2\text{O}$	RCOOH	$\text{R}'\text{OH}$	État i(mol)	0,02	0,02	0	0	État $\rightleftharpoons$ (mol)	$0,02 - x$	$0,02 - x$	$x$	$x$	0,5	
	RCOOR'	$\text{H}_2\text{O}$	RCOOH	$\text{R}'\text{OH}$													
État i(mol)	0,02	0,02	0	0													
État $\rightleftharpoons$ (mol)	$0,02 - x$	$0,02 - x$	$x$	$x$													

<p><u><math>[RCOOH][R'OH]</math></u></p> $K = \frac{x^2}{[RCOOR'][H_2O]} = \frac{x^2}{(0,02-x)^2} = 0,25; \frac{x}{0,02-x} = 0,5 \text{ et}$ <p><math>x = 6,67 \times 10^{-3} \text{ mol.}</math></p> <p><b>III- Identification de (A)</b></p> <p>1- (D) est obtenu par déshydrogénération d'un alcool (B) et réduit la liqueur de Fehling, il est donc un aldéhyde.</p> <p>(B) donne par déshydrogénération un aldéhyde, (B) est donc primaire.</p> <p>2- D'après l'équation, on a : <math>n(D)</math> formé = <math>n(B)</math> initial</p> $n(D) = \frac{m(D)}{M(D)} = \frac{387 \times 10^{-3}}{M(D)} = 6,67 \times 10^{-3}. \text{ D'où :}$ $M(D) = \frac{387 \times 10^{-3}}{6,67 \times 10^{-3}} = 58,0 \text{ g.mol}^{-1}.$ <p>La masse molaire de (B) est alors : <math>M(B) = M(D) + M(H_2) = 58 + 2 = 60 \text{ g.mol}^{-1}</math>.</p> <p>3- (B) est un alcool saturé de formule générale <math>C_nH_{2n+2}O</math> (car il provient de l'hydrolyse d'un ester de formule <math>C_xH_{2x}O_2</math>), de masse molaire <math>M = 14n + 18 = 60</math>. D'où : <math>n = \frac{60 - 18}{14} = 3</math>. La formule moléculaire de (B) est alors <math>C_3H_8O</math>. Sa formule semi-développée est : <math>CH_3 - CH_2 - CH_2OH</math>; c'est le propan-1-ol.</p> <p>L'acide a comme nombre d'atomes de carbone : <math>4 - 3 = 1</math>. Il est donc : <math>H - COOH</math>. La formule semi-développée de (A) est : <math>H - COOCH_2 - CH_2 - CH_3</math> c'est le méthanoate de propyle.</p>	<p>0,75</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>1</p> <p>0,5</p> <p>2x0,25</p> <p>0,75</p>
--	---

**Troisième exercice (6 points)**  
**Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate**

Réponse attendue	Note	Commentaire
<b>I- Facteurs cinétiques</b>		
1- Dans chacun de ces mélanges, $MnO_4^-$ est la seule espèce colorée. A la fin de la réaction, il y a disparition totale de cette espèce et formation d'espèces incolores; ceci interprète la décoloration de la solution.	0,5	
2- Par comparaison des états initiaux, on constate que : * pour les deux mélanges (A) et (B), le facteur cinétique mis en jeu est la concentration des réactifs, car la seule différence entre ces deux mélanges est le volume de 60 mL d'eau distillée ajoutée dans (B); * pour (A) et (C), le facteur cinétique mis en jeu est la température, car les autres grandeurs sont identiques; <u>Remarque</u> : pour (B) et (C) il y a deux variables : la concentration et la température.	0,5	
3- Pour (A) et (B), on trouve que lorsque la concentration des réactifs est plus grande dans le mélange (A), le temps nécessaire à l'obtention de la décoloration ( $\Delta t$ ) est plus court, la vitesse est alors plus grande. On tire que la vitesse	0,5	

<p>augmente lorsque la concentration des réactifs augmente. Pour (A) et (C), on constate que le temps nécessaire à l'obtention de la décoloration diminue lorsque la température augmente. On tire que la vitesse augmente lorsque la température augmente.</p>	0,5	
<p>4- Une réaction de dosage doit être, entre autres, rapide. On tire qu'il faut réaliser le dosage de la solution d'acide oxalique de concentration <math>C_1</math> par une solution acidifiée de <math>\text{KMnO}_4</math> de concentration <math>C_2</math> à une température de 40 °C environ.</p>	0,5	
<p><b>II- Étude du mélange (B)</b></p>	0,5	
<p>1- Il y a une seule différence entre les deux mélanges (présence des ions <math>\text{Mn}^{2+}</math> provenant des cristaux de sulfate de manganèse). Cette différence est responsable donc de la diminution du temps nécessaire à l'obtention de la décoloration. La vitesse de la réaction augmente, donc les ions <math>\text{Mn}^{2+}</math> jouent le rôle d'un catalyseur.</p>	0,5	
<p>2- Le volume total est <math>V = 20 + 10 + 10 + 60 = 100 \text{ mL}</math>.</p>	1	
<p>La concentration est donnée par : <math>C_0 = \frac{C_i x V_i}{V}</math></p>	0,5	
<p><math>[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = \frac{2,0 \times 10^{-2} \times 20}{100} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math> et</p>	0,5	
<p><math>[\text{MnO}_4^-]_0 = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 10}{100} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>	0,5	
<p>- <math>\text{MnO}_4^-</math> est le réactif limitant <math>R(\text{MnO}_4^-) &lt; R(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)</math> ( ou il disparaît totalement à la fin de la réaction) et par conséquent, la concentration finale de <math>\text{Mn}^{2+}</math> est :</p>	0,5	
<p><math>[\text{Mn}^{2+}]_{\text{finale}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>	0,5	
<p>3- <math>[\text{Mn}^{2+}]_{\text{finale}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p>	0,5	
<p>C'est la limite de la courbe à <math>t = 190 \text{ s}</math>.</p>	1	
<p>L'allure de la courbe <math>[\text{Mn}^{2+}] = f(t)</math> est :</p>	1	
	1	

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	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 l'acide formique avec le dibrome

L'acide formique (méthanoïque) est un liquide corrosif incolore sécrété par les fourmis et d'autres insectes. Il est généralement employé dans les industries de papier et de textiles, dans la fabrication des insecticides ....

Le but de cet exercice est de reconnaître certaines utilisations d'acide formique dans la synthèse organique et d'étudier la cinétique de sa réaction avec le dibrome liquide.

#### Donnée :

- Volume molaire gazeux :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

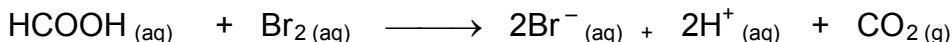
#### 1- Formation d'un dérivé d'acide méthanoïque

L'acide méthanoïque ( $\text{HCOOH}$ ) réagit avec le pentachlorure de phosphore ( $\text{PCl}_5$ ) pour donner, entre autres, le chlorure d'acyle (G).

- 1.1- Écrire l'équation de cette réaction.
- 1.2- Donner le nom systématique de (G).
- 1.3- Écrire la formule et donner le nom d'un autre réactif qui produit le même composé (G) avec l'acide méthanoïque.

#### 2- Étude préliminaire

En solution aqueuse, l'acide formique réagit lentement avec le dibrome selon l'équation suivante :



La solution aqueuse de dibrome a une couleur rouge brun, alors que la solution d'acide bromhydrique ( $\text{H}^+ + \text{Br}^-$ ) est incolore.

À  $t = 0$ , un volume de 50 mL d'une solution de dibrome de concentration molaire  $C_1 = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}$  est mélangé avec 50 mL d'une solution d'acide formique de concentration molaire  $C_2 = 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 2.1- Déterminer la concentration de chacun des réactifs dans le mélange à  $t = 0$ .  
Préciser si ces réactifs sont dans les proportions stœchiométriques.
- 2.2- Montrer la relation suivante :  $[\text{Br}_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} \times V(\text{CO}_2)_t$ ; où  $[\text{Br}_2]_t$  est la concentration molaire de dibrome à un instant  $t$  et  $V(\text{CO}_2)_t$  est le volume de  $\text{CO}_2$  formé au même instant  $t$  exprimé en mL.

### **3- Étude cinétique**

À différents instants  $t$ , on mesure le volume de  $\text{CO}_2$  libéré. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

$t$ (s)	0	50	100	150	200	250	300	350	400
$V(\text{CO}_2)$ (mL)	0	4,56	8,50	11,76	14,50	16,80	18,72	20,40	21,70
$[\text{Br}_2]$ ( $10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ )		10,1	8,46	7,11		5,01	4,21	3,51	

- 3.1- Copier, sur la feuille de réponses, le tableau ci-dessus et le compléter en utilisant la relation précédente.
- 3.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $[\text{Br}_2]_t = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 50 s en abscisses et 1cm pour  $1,0 \times 10^{-3}$  mol. L $^{-1}$  en ordonnées.
- 3.3- Déterminer la vitesse de disparition de  $\text{Br}_2$ , à  $t = 150$  s. Déduire la vitesse de formation de  $\text{Br}^-$  à cet instant  $t$ .
- 3.4- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 3.5- À  $t = 450$  s, le volume de dioxyde de carbone dégagé devient 22,60 mL. Justifier si la solution obtenue est incolore ou non.

### **Deuxième exercice (6 points) Analyse d'un composé organique**

Le but de cet exercice est d'identifier un composé organique (A) et de reconnaître certaines de ses propriétés.

**Donnée** :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

#### **1- Formule moléculaire et isomérie de (A)**

La combustion complète de 3,70 g de (A) donne 6,60 g de dioxyde de carbone et 2,70 g de vapeur d'eau. La densité de vapeur de (A) par rapport au dioxygène est égale à 2,31.

- 1.1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ .
- 1.2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A), sachant que ces isomères possèdent des chaînes carbonées saturées et ouvertes.

#### **2- Identification de (A)**

La dissolution d'un échantillon de (A) dans l'eau donne une solution de pH égal à 3,1.

- 2.1- Identifier le composé (A).
- 2.2- Indiquer le couple acide/base auquel appartient le composé (A).

### **3- Certaines réactions de (A)**

La déshydratation de 111 g de (A), en présence de ( $P_2O_5$ ), produit un composé organique (B) selon une réaction totale.

- 3.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de cette réaction. Donner le nom systématique de (B)
- 3.2- Montrer que la quantité de matière de (B) formée à la fin de la réaction est 0,75 mol.
- 3.3- Dans le but de préparer un ester (E) à odeur fruitée, on mélange la quantité de (B) obtenue ci-dessus avec 2 mol de 2-méthylpropan-1-ol. On obtient 90 g de (E).
  - 3.3.1- Écrire l'équation de cette réaction d'estérification. Donner le nom systématique de l'ester (E).
  - 3.3.2- Cette réaction est réalisée dans un récipient sec. Expliquer pourquoi.
  - 3.3.3- Déterminer le rendement de cette réaction.

### **Troisième exercice (7 points)**

#### **Solution tampon**

L'objectif de cet exercice est de préparer une solution tampon.

#### **Donnée :**

- On dispose du matériel suivant :
  - flacon contenant des cristaux de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl_{(S)}$  pur ;
  - balance de précision, verre de montre, spatule, entonnoir, agitateur magnétique ;
  - bêchers : 100, 200 et 500 mL ;
  - éprouvettes graduées : 100, 200 et 500 mL ;
  - fioles jaugées : 100, 200 et 500 mL ;
  - pipettes jaugées : 10 et 20 mL.
- L'étude est effectuée à 25 °C.
- $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  ;  $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$  ;  $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$ .
- $M(NH_4Cl) = 53,5 \text{ g. mol}^{-1}$ .

#### **1- pH d'une solution d'ammoniac**

On dispose d'une solution (A) d'ammoniac de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 1.2- Déterminer la constante  $K_R$  de cette réaction.
- 1.3- Déterminer le pH de la solution (A).

## **2- Préparation d'une solution de chlorure d'ammonium**

On veut préparer 500 mL d'une solution (B) de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 2.1- Décrire, brièvement, le mode de préparation de la solution (B) tout en précisant le matériel nécessaire de la liste donnée précédemment.
- 2.2- Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) avec l'eau. Prouver si cette réaction est totale ou non.

## **3- Préparation d'une solution tampon**

On mélange 60 mL de la solution (A) et 40 mL de la solution (B). On obtient une solution qu'on note (C).

- 3.1- Placer sur un axe de  $\text{pK}_a$  les couples acide/base intervenant dans ce mélange.  
Souligner les espèces majoritaires introduites dans ce mélange.
- 3.2- Écrire l'équation de la réaction prépondérante (la plus avancée).
- 3.3- Déterminer le pH de la solution (C).
- 3.4- On ajoute  $1,0 \times 10^{-3}$  mol de HCl à la solution (C) sans variation notable de volume.
  - 3.4.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu, considérée comme totale.
  - 3.4.2- Déterminer la nouvelle valeur du pH. Conclure.
  - 3.4.3- Donner deux autres caractéristiques de la solution (C).

Premier exercice (7 points)

Partie	Corrigé	Note																														
1	<b>Formation d'un dérivé d'acide méthanoïque</b>  1.1 L'équation de la réaction est : $\text{H} - \text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{H} - \text{COCl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ 1.2 Le composé (G) est le chlorure de méthanoyle 1.3 Un autre réactif qui peut produire le même composé (G) a pour formule $\text{SOCl}_2$ et pour nom le chlorure de thionyle.	0,5 0,25 0,5																														
2	<b>Étude préliminaire</b>  2.1 $C_0 = \frac{n_0}{V_{\text{total}}}.$ Ainsi : $[\text{Br}_2]_0 = \frac{0,024 \times 50}{100} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HCOOH}]_0 = \frac{0,03 \times 50}{100} = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}.$ Cherchons les rapports stœchiométriques : $R_{\text{HCOOH}} = \frac{n(\text{HCOOH})_{\text{initial}}}{1} = \frac{0,03 \times 50 \times 10^{-3}}{1} = 1,5 \times 10^{-3}$ $R_{\text{Br}_2} = \frac{n(\text{Br}_2)_{\text{initial}}}{1} = 1,2 \times 10^{-3}$ $R_{\text{HCOOH}} > R_{\text{Br}_2}.$ Le dibrome est le réactif limitant, le mélange n'est pas stœchiométrique.	1																														
2.2	À un instant $t$ , nous avons : $n(\text{Br}_2)_{\text{restant à } t} = n(\text{Br}_2)_{\text{à } t=0} - n(\text{Br}_2)_{\text{ayant réagi à } t}$ Or : $n(\text{CO}_2)_{\text{formé à } t} = \frac{V(\text{CO}_2)_t}{V_m} = n(\text{Br}_2)_{\text{ayant réagi à } t}$ D'où : $n(\text{Br}_2)_{\text{restant à } t} = n(\text{Br}_2)_{\text{à } t=0} - \frac{V(\text{CO}_2)_t}{V_m} :$ Divisons par le volume de la solution, on obtient : $[\text{Br}_2]_t = [\text{Br}_2]_{t=0} - \frac{V(\text{CO}_2)_t}{V_m \times V} = [\text{Br}_2]_{t=0} - \frac{V(\text{CO}_2) \text{ en mL}}{24 \times 100} :$ $[\text{Br}_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} \times V(\text{CO}_2).$	1																														
3	<b>Étude cinétique</b>  3.1 le tableau :  <table border="1"> <tr> <td><math>t \text{ (s)}</math></td> <td>0</td> <td>50</td> <td>100</td> <td>150</td> <td>200</td> <td>250</td> <td>300</td> <td>350</td> <td>400</td> </tr> <tr> <td><math>V(\text{CO}_2) \text{ mL}</math></td> <td>0</td> <td>4,56</td> <td>8,50</td> <td>11,76</td> <td>14,50</td> <td>16,80</td> <td>18,72</td> <td>20,40</td> <td>21,70</td> </tr> <tr> <td><math>[\text{Br}_2]_t \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></td> <td>12</td> <td>10,1</td> <td>8,46</td> <td>7,11</td> <td>5,97</td> <td>5,01</td> <td>4,21</td> <td>3,51</td> <td>2,97</td> </tr> </table>	$t \text{ (s)}$	0	50	100	150	200	250	300	350	400	$V(\text{CO}_2) \text{ mL}$	0	4,56	8,50	11,76	14,50	16,80	18,72	20,40	21,70	$[\text{Br}_2]_t \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	12	10,1	8,46	7,11	5,97	5,01	4,21	3,51	2,97	0,5
$t \text{ (s)}$	0	50	100	150	200	250	300	350	400																							
$V(\text{CO}_2) \text{ mL}$	0	4,56	8,50	11,76	14,50	16,80	18,72	20,40	21,70																							
$[\text{Br}_2]_t \text{ } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	12	10,1	8,46	7,11	5,97	5,01	4,21	3,51	2,97																							

3.2	<p>La courbe :</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (s)</th> <th>[Br<sub>2</sub>] × 10<sup>-3</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>12</td></tr> <tr><td>50</td><td>10</td></tr> <tr><td>100</td><td>8.5</td></tr> <tr><td>150</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>200</td><td>6.0</td></tr> <tr><td>250</td><td>5.5</td></tr> <tr><td>300</td><td>5.0</td></tr> <tr><td>350</td><td>4.5</td></tr> <tr><td>400</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>430</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	t (s)	[Br <sub>2</sub> ] × 10 <sup>-3</sup>	0	12	50	10	100	8.5	150	7.5	200	6.0	250	5.5	300	5.0	350	4.5	400	3.5	430	0	1
t (s)	[Br <sub>2</sub> ] × 10 <sup>-3</sup>																							
0	12																							
50	10																							
100	8.5																							
150	7.5																							
200	6.0																							
250	5.5																							
300	5.0																							
350	4.5																							
400	3.5																							
430	0																							
3.3	<p>La vitesse à <math>t = 150</math> s est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe <math>[Br_2] = f(t)</math> au point d'abscisse <math>t = 150</math> s</p> $v(Br_2)_{\text{disparition}} = - \frac{d[Br_2]}{dt} = - \frac{[Br_2]_B - [Br_2]_A}{t_B - t_A} = - \frac{0 - 10,8 \times 10^{-3}}{430 - 0} = 2,51 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <p>D'après la stoechiométrie de l'équation, on a :</p> $v(Br^-)_{\text{formation}} = 2 \times v(Br_2)_{\text{disparition}} = 2 \times 2,502 \times 10^{-5} = 5,02 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \times \text{s}^{-1}$	1																						
3.4	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la quantité de matière du réactif limitant réagit. La concentration de Br<sub>2</sub> devient :</p> $[Br_2]_{t_{1/2}} = \frac{[Br_2]_{\text{initiale}}}{2} = \frac{0,012}{2} = 0,006 \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Le temps correspondant est : <math>t_{1/2} = 200</math> s.</p>	0,75																						
3.5	<p>À <math>t = 450</math> s, <math>V(CO_2) = 22,6</math> mL, en appliquant la relation :</p> $[Br_2]_t = 0,012 - 4 \cdot \boxed{6} \times 10^{-4} V(CO_2)$ , on obtient : $[Br_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} \times 22,6 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Ainsi, on trouve qu'il y a encore de dibrome (rouge brun) non réagissant et la solution n'est pas incolore.</p>	0,5																						

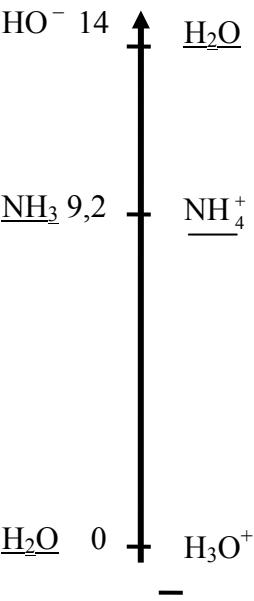
### Deuxième exercice (6 points)

Partie	Corrigé	Note
1	<p><b>Formule moléculaire et isomérie de (A)</b></p>	
1.1	<p>Détermination de la formule moléculaire de (A) :</p> $n C = n CO_2 = \frac{mCO_2}{MCO_2} = \frac{6,60}{44} = 0,15 \text{ mol}$ <p>et <math>m C = 0,15 \times 12 = 1,8 \text{ g}</math>.</p> $m H = 2 \frac{mH_2O}{MH_2O} \times MH = \frac{2,7}{18} \times 2 = 0,3 \text{ g}$ <p>et <math>mO = 3,7 - 1,8 - 0,3 = 1,6 \text{ g}</math>.</p> <p>La masse molaire : <math>M(A) = 32 \times 2,31 = 74 \text{ g mol}^{-1}</math>.</p> <p>La loi des proportions définites permet d'écrire :</p>	1

	$\frac{74}{3,70} = \frac{12x}{1,8} = \frac{1y}{0,3} = \frac{16z}{1,6} \quad C_xH_yO_z(A)$ <p>On tire :  <math>x = 3 ; y = 6 ; z = 2</math> et la formule de (A) est : <math>C_3H_6O_2</math>.</p>	
1.2	<p>Les formules semi-développées des isomères possibles sont :  <math>CH_3 - CH_2 - C - OH</math> ; <math>H - C - O - CH_2 - CH_3</math> et <math>CH_3 - C - O - CH_3</math></p> $\begin{array}{ccc} & & \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ O & O & O \end{array}$	0,75
2	<b>Identification de (A)</b>	
2.1	<p>Le pH = 3,1 &lt; 7, signifie que le composé (A) réagit avec l'eau en donnant un milieu nettement acide, il est donc l'acide propanoïque de formule <math>CH_3 - CH_2 - COOH</math>.</p>	0,5
2.2	Le couple est : $CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$ .	0,25
3	<b>Certaines réactions de (A)</b>	
3.1	<p>L'équation de déshydratation de (A) est :</p> $2 CH_3 - CH_2 - C - OH \xrightarrow{P_2O_5} CH_3 - CH_2 - C - O - C - CH_2 - CH_3 + H_2O$ $\begin{array}{ccc} & & \\ \parallel & \parallel & \parallel \\ O & O & O \end{array}$ <p>Le composé (B) est l'anhydride propanoïque.</p>	0,75
3.2	<p>D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, on a :</p> $n(\text{anhydride})\text{formé} = \frac{n(\text{acide})\text{réagissant}}{2} = \frac{m(A)}{2xM(A)} = \frac{111}{2x74} = 0,75 \text{ mol.}$	0,5
3.3.1	<p>L'équation de la réaction est :</p> $CH_3 - CH_2 - C - O - C - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH - CH_2OH \rightarrow$ $\begin{array}{ccc} & & \\ \parallel & & \\ O & O & \\ & & \\ & &   \\ & & CH_3 \\ & & \\ OH & & \\ & & \\ & & \parallel \\ & & CH_3 \\ & & \\ & &   \\ & & CH_3 \\ & & \\ & & \parallel \\ & & O \end{array}$ <p>Le nom : propanoate de 2-méthylpropyle</p>	1
3.3.2	Cette réaction est réalisée dans des récipients secs car l'anhydride réagit violement avec l'eau pour donner l'acide correspondant.	0,5
3.3.3	<p>Le nombre de moles de l'ester formé théoriquement est égal au nombre de moles de l'anhydride = 0,75 mol.</p> <p>Le nombre de moles de l'ester obtenu expérimentalement est :</p> $n \text{ exp.} = \frac{m(E)}{M(E)} = \frac{90}{7x12+14+32} = 0,692 \text{ mol.}$ <p>Le rendement est : <math>R = \frac{n \text{ exp.}}{n \text{ théorique}} = \frac{0,692}{0,75} = 0,92</math>.</p>	0,75

### Troisième exercice (7 points)

Partie	Corrigé	Note
1	<b>pH d'une solution d'ammoniac</b>	
1.1	<p>L'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau est :</p> $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons HO^- + NH_4^+$	0,5
1.2	<p>La constante <math>K_R</math> :</p> $K_R = [HO^-][NH_4^+] \cdot [H_3O^+] = 10^{-14} = 10^{-4,8}$	0,5

	$[NH_3]$ $K_R = 1,58 \times 10^{-5}$ .	$[H_3O^+]$ $10^{-9,2}$	
1.3	$K_R = \frac{[HO^-]^2}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,1-x} = 1,58 \times 10^{-5}$ . On tire : $[HO^-] = 1,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , $[H_3O^+] = 7,9 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ et $pH = 11,1$ .	0,5	
2	<b>Préparation d'une solution de chlorure d'ammonium</b>		
2.1	Pour préparer 500 mL de la solution (B) on a besoin d'une masse $m = 0,1 \times 500 \times 10^{-3} \times 53,5 = 2,675 \text{ g}$ . À l'aide de la balance de précision, la spatule et le verre de montre, on pèse 2,675 d de $NH_4Cl$ (s). À l'aide de l'entonnoir, on introduit ce solide dans une fiole jaugée de 500 mL, partiellement remplie d'eau distillée. On agite pour faire dissoudre le solide, on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, on ferme la fiole et on la renverse plusieurs fois pour homogénéiser.	1	
2.2	L'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau est : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$ $K_R = \frac{[H_3O^+]x[NH_3]}{[NH_4^+]} = K_a(NH_4^+/NH_3) = 10^{-9,2} < 10^4$ . La réaction est non totale.	1	
3	<b>Préparation d'une solution tampon</b>		
3.1	Placement des espèces sur un axe de $pK_a$	0,5	
			
3.2	La réaction prépondérante a lieu entre l'acide introduit le plus fort ( $NH_4^+$ ) et la base introduite la plus forte ( $NH_3$ ). L'équation de cette réaction est : $NH_4^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_3$ .	0,5	
3.3	L'équation précédente montre que les quantités initiales de $NH_4^+$ et $NH_3$ ne varient pas. D'où :	0,75	

	$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pK_a + \log \frac{\frac{C_1 \times V_A}{V}}{\frac{C_2 \times V_B}{V}} = 9,2 + \log \frac{0,1 \times 60}{0,1 \times 40} = 9,38$	
3.4.1	L'équation de la réaction est : $NH_3 + H_3O^+ \rightarrow H_2O + NH_4^+$ .	0,5
3.4.2	$n(NH_3)_{\text{apporté}} = 0,1 \times 60 \times 10^{-3} = 6 \times 10^{-3}$ mol. $n(H_3O^+)_{\text{apporté}} = 10^{-3}$ mol. C'est le réactif limitant. Après réaction il reste $5 \cdot 10^{-3}$ mol de $NH_3$ et il y aura dans le milieu $(4 \times 10^{-3} + 10^{-3})$ mol de $NH_4^+ = 5 \cdot 10^{-3}$ mol de $NH_4^+$ $pH = 9,2 + \log \frac{\frac{5 \times 10^{-3}}{V}}{\frac{5 \times 10^{-3}}{V}} = 9,2$ . La variation de pH est trop faible en ajoutant HCl (acide fort) à (C). Donc (C) est une solution tampon.	0,75
3.4.3	Les deux autres caractéristiques sont : * La variation de pH d'une solution tampon est faible si on ajoute une quantité modérée d'une base ; * La variation de pH d'une solution tampon est faible par dilution.	0,5

الدورة العادية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	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 quatre pages numérotées de 1 à 4.

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

Traiter les trois exercices suivants :

### Premier exercice (6 points) Réaction d'estérification

L'estérification est une réaction limitée, entre un acide carboxylique et un alcool, représentée par l'équation suivante :  $R - COOH + R' - OH \rightleftharpoons R - COOR' + H_2O$

**Donnée :**

	Formule	M (g.mol <sup>-1</sup> )	μ (g.mL <sup>-1</sup> )
Acide éthanoïque	CH <sub>3</sub> – COOH	60	1,05
Méthanol	CH <sub>3</sub> – OH	32	0,79

- L'acide sulfurique concentré est une substance déshydratante.

#### **1- Étude préliminaire**

Un mélange d'acide éthanoïque et de méthanol, chauffé en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, conduit à la formation d'un ester et de l'eau.

1.1- Écrire l'équation de cette réaction.

1.2- Pourquoi chauffe-t-on le mélange?

1.3- Si l'on chauffe un mélange d'acide éthanoïque et de méthanol en l'absence d'acide sulfurique, la réaction pourrait-elle avoir lieu? Justifier.

1.4- Préciser l'effet d'utiliser une quantité plus grande d'acide sulfurique concentré sur le résultat de cette réaction d'estérification.

#### **2- Étude expérimentale**

Dans deux ballons A et B, on mélange du méthanol avec de l'acide éthanoïque :

\* le ballon A contient un mélange de 20,25 mL de méthanol, 30 g d'acide.

\* le ballon B contient un mélange de 20,25 mL de méthanol, 60 g d'acide.

Les deux ballons sont clos et chauffés, à la même température, jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

2.1- Montrer que le mélange réactionnel dans le ballon A est équimolaire.

2.2- Si la réaction est rendue totale, calculer le nombre de moles de l'ester formé dans chaque ballon.

2.3- Un dosage acido-basique a permis de déterminer la quantité d'acide éthanoïque restant dans chaque ballon : dans le ballon A, il reste 0,17 mol et dans le ballon B, 0,58 mol.

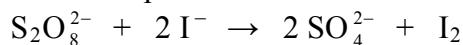
2.3.1- Déterminer la composition en moles du mélange à l'équilibre dans chaque ballon.

2.3.2- Préciser si la limite d'estérification aurait changé en ajoutant, au départ, quelques gouttes d'acide sulfurique dans chaque ballon.

## Deuxième question (7 points)

### Cinétique à température constante

Les ions iodure réagissent avec les ions peroxydisulfate selon l'équation suivante :



L'objectif de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction, en absence et en présence des ions fer II, à une température constante.

**Donnée :** M (KI) = 166 g.mol<sup>-1</sup>.

#### 1- Préparation des solutions

Matériel et réactifs disponibles

- Balance de précision
  - Ballons de 100 et 500 mL
  - Erlenmeyers de 50 mL, 100 mL et 200 mL
  - Fioles jaugées de 50 mL, 100 mL et 200 mL
  - pipettes jaugées de 5 mL, 10 mL et 20 mL
  - Poire aspirante
  - Spatule
  - Verre de montre
  - Iodure de potassium solide KI
  - Solution S<sub>0</sub> de 2 mol.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>
  - Eau distillée
- 1.1- Choisir, de la liste ci-dessus, le matériel indispensable pour préparer 200 mL d'une solution S<sub>1</sub> d'iodure de potassium de concentration C<sub>1</sub> = 0,8 mol.L<sup>-1</sup>.
- 1.2- Décrire brièvement le mode à suivre pour préparer, à partir de la solution S<sub>0</sub>, 200 mL d'une solution S<sub>2</sub> de concentration C<sub>2</sub> = 0,2 mol.L<sup>-1</sup> de peroxydisulfate de sodium.

#### 2- Étude cinétique

On prépare un système réactionnel constitué d'un volume V<sub>1</sub> = 100 mL de S<sub>1</sub> et d'un volume V<sub>2</sub> = 100 mL de S<sub>2</sub>. On maintient ce système à une température constante T. On dose des prélèvements du mélange réactionnel, pour déterminer la concentration du diiode formé.

On recommence, à la même température T, la même expérience (système réactionnel identique au précédent) en présence de quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer II.

Les résultats des deux expériences sont donnés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2,5	5	10	15	20	30
[I <sub>2</sub> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) sans Fe <sup>2+</sup>	0	9,5	17,2	29,6	38,7	45,7	55,8
[I <sub>2</sub> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> ) avec Fe <sup>2+</sup>	0	15,0	27,0	46,5	61,0	72,7	91,2

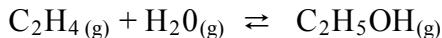
- 2.1- On ajoute immédiatement de l'eau glacée à chaque prélèvement avant le dosage. Préciser le but de cet ajout.
- 2.2- Tracer sur un même graphe la courbe [I<sub>2</sub>] = f(t) de l'expérience sans Fe<sup>2+</sup> et la courbe [I<sub>2</sub>] = g(t) de l'expérience avec Fe<sup>2+</sup>. Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 min en abscisses et 1 cm pour 10,0 × 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ordonnées.
- 2.3- Déterminer le réactif limitant dans le système réactionnel. Déduire la concentration [I<sub>2</sub>] à t = ∞
- 2.4- Déterminer le temps de demi-réaction dans les deux expériences. Conclure quant au rôle des ions Fe<sup>2+</sup>.
- 2.5- Déterminer la vitesse instantanée d'apparition de I<sub>2</sub> à l'instant t = 20 min dans les deux expériences. Le résultat obtenu est-il compatible avec la conclusion de la partie 2.4 ?

### Troisième question (7 points) L'éthanol

L'éthanol est un composé chimique d'une grande importance industrielle et commerciale. Il est utilisé dans des réactions chimiques très variées et aussi, comme intermédiaire dans la synthèse de nombreux composés chimiques.

#### **1- Préparation industrielle de l'éthanol**

On introduit dans une unité industrielle, maintenue à une température de 300°C et sous une pression P= 70 atm, un mélange gazeux de composition molaire de 40 % d'éthène et de 60 % de vapeur d'eau. Il s'établit un équilibre chimique selon l'équation suivante :



La constante  $K_p$  de cet équilibre est égale à  $1,54 \cdot 10^{-3}$  à 300°C.

- 1.1- Copier et compléter le tableau suivant en fonction de n et  $\alpha$  ; où  $\alpha$  est le coefficient de transformation de l'éthène en éthanol.

	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Etat initial (mol)	2 n	3 n	
Etat d'équilibre (mol)			

- 1.2- Montrer que l'expression de la constante  $K_p$  de cet équilibre, en fonction de  $\alpha$  et P est la suivante :  $K_p = \frac{\alpha(5 - 2\alpha)}{(1 - \alpha)(3 - 2\alpha)} \times \frac{1}{P}$ .

- 1.3- La résolution mathématique de l'équation du second degré trouvée dans la question précédente donne les deux valeurs suivantes de  $\alpha$  : 0,06 et 2,44 ; déduire le pourcentage de transformation de l'éthène en éthanol à 300°C.

- 1.4- Préciser l'effet de l'augmentation de la température sur ce pourcentage de transformation, sachant que cette réaction de synthèse de l'éthanol est exothermique.

#### **2- Principales utilisations de l'éthanol**

L'éthanol est utilisé dans la préparation de plusieurs composés organiques tels que : éthanal, éthanoate d'éthyle...

- 2.1- En présence du cuivre et en absence de l'air, l'oxydation de l'éthanol, à 300°C, en éthanal est symbolisée par l'équation :



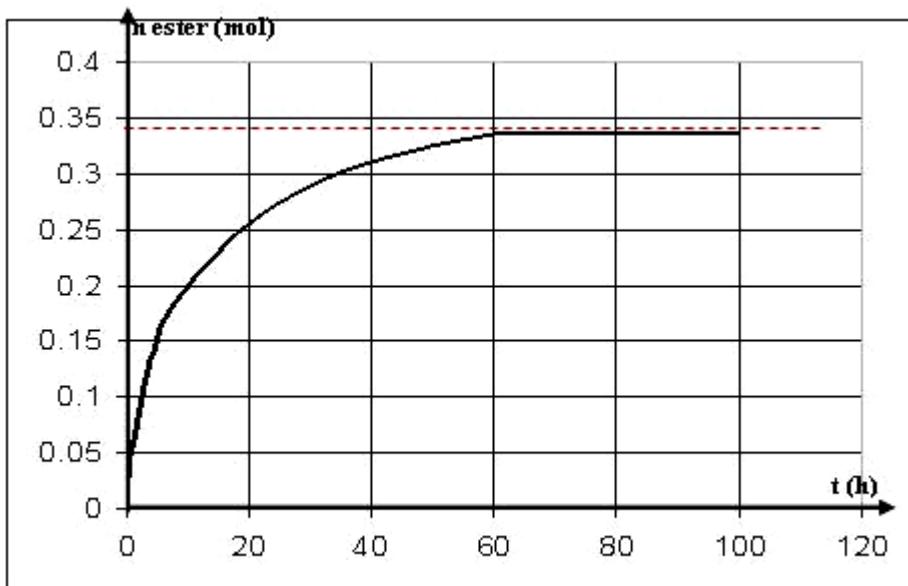
- 2.1.1- Pourquoi cette oxydation est qualifiée de ménagée?

- 2.1.2- Écrire l'équation de la réaction d'oxydation ménagée de l'éthanol en éthanal en présence de l'air.

- 2.2- Au laboratoire, on chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et 0,5 mol d'éthanol, en présence d'acide sulfurique concentré.

- 2.2.1- Écrire l'équation de cette réaction.

- 2.2.2- L'étude de la variation de la quantité de matière de l'ester formé en fonction du temps donne le résultat suivant :



Tirer de cette expérience deux caractéristiques de cette réaction.

2.2.3- Calculer le rendement de cette réaction.

2.2.4- Étudier l'effet de la réalisation de chacune de ces propositions sur le rendement de cette réaction :

- on élimine l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.
- on utilise un mélange initial de 5 mol d'acide éthanoïque et 5 mol d'éthanol dans les mêmes conditions expérimentales.

الدورة العادية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

### Barème de chimie

#### Premier exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note															
1.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5															
1.2	On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction.	0.25															
1.3	Si l'on chauffe un mélange d'acide éthanoïque et de méthanol en absence de l'acide sulfurique, la réaction aurait lieu. En effet, l'acide sulfurique est un catalyseur qui fait augmenter la vitesse d'une réaction possible. Mais il ne peut pas rendre possible une réaction qui ne l'est pas.	0.5															
1.4	L'acide sulfurique est une substance desséchante, il élimine l'eau, qui est l'un des produits, ce qui fait déplacer la réaction dans le sens de formation de l'ester (principe de Le Chatelier : un système en équilibre, subit une modification, s'oppose, si c'est possible, en partie à cette modification). Ainsi, le rendement de l'esterification augmente.	0.75															
2.1	Le nombre de moles du méthanol est $n_{\text{alcool}} = \frac{m(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu \times V}{M} = \frac{0,78 \times 20,25}{32} = 0,5 \text{ mol.}$ $n_{\text{acide}} = \frac{m(\text{acide})}{M(\text{acide})} = \frac{30}{60} = 0,5 \text{ mol.}$ Les deux nombres sont égaux, le mélange est équimolaire.	1															
2.2	Si la réaction est totale : Dans le ballon A, $n(\text{ester}) = n = 0,5 \text{ mol}$ . Dans le ballon B, l'alcool est le réactif limitant ( $0,5 \text{ mol}$ et $1 \text{ mol}$ ), $n(\text{ester}) = n = 0,5 \text{ mol}$ .	0.75															
2.3.1	$n(\text{ester}) \text{ formé} = n(\text{eau}) \text{ formé} = n(\text{acide}) \text{ réagissant} = n - n \text{ restant.}$ $n(\text{alcool}) \text{ restant} = n - n(\text{acide}) \text{ réagissant.}$ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">Alcool</th> <th style="text-align: center;">Acide</th> <th style="text-align: center;">Ester</th> <th style="text-align: center;">Eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">Ballon A</td> <td style="text-align: center;">0,17</td> <td style="text-align: center;">0,17</td> <td style="text-align: center;">0,33</td> <td style="text-align: center;">0,33</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Ballon B</td> <td style="text-align: center;">0,08</td> <td style="text-align: center;">0,58</td> <td style="text-align: center;">0,42</td> <td style="text-align: center;">0,42</td> </tr> </tbody> </table>		Alcool	Acide	Ester	Eau	Ballon A	0,17	0,17	0,33	0,33	Ballon B	0,08	0,58	0,42	0,42	1.75
	Alcool	Acide	Ester	Eau													
Ballon A	0,17	0,17	0,33	0,33													
Ballon B	0,08	0,58	0,42	0,42													
2.3.2	En ajoutant, au départ, quelques gouttes d'acide sulfurique, la limite de la réaction ne varie pas; on l'atteint pendant un temps plus court car l'acide sulfurique est un catalyseur.	0.5															

#### Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La masse de KI nécessaire pour préparer 200 mL de la solution $S_1$ est : $m = n (\text{KI}) \times M(\text{KI}) = C_1 \times V \times M (\text{KI}) = 0,8 \times 200 \times 10^{-3} \times 166 = 26,56 \text{ g.}$ Le matériel pour préparer $S_1$ comporte la <b>balance de précision</b> , la spatule et le verre de montre pour peser 26,56 g de KI solide et une <b>fiole jaugée</b>	0.75

	<b>de 200 mL</b> pour mesurer le volume de $S_1$ .																													
1.2	Par dilution n soluté ne varie pas : $n = C \times V = C_2 \times V'$ . Ainsi, pour préparer 200 mL de $S_2$ à partir de $S_0$ il faut prélever : $V = \frac{C_2 \times V'}{C} = \frac{0,2 \times 200}{2} = 20 \text{ mL}$ <p>À l'aide d'une <b>pipette de 20 mL</b> munie d'une poire aspirante, on prélève 20 mL de <math>S_0</math> de <math>2 \text{ mol.L}^{-1}</math>, on les verse dans une <b>fiole de 200 mL</b>, on remplit la fiole, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée, on la bouche et on la secoue plusieurs fois pour homogénéiser.</p>	0.75																												
2.1	L'ajout immédiat de l'eau glacée fait diminuer la concentration des réactifs et abaisser la température. La concentration des réactifs et la température sont deux facteurs cinétiques. Cet ajout conduit à bloquer la réaction.	0.75																												
2.2	Les deux courbes sont :	1.25																												
	<table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Curve</th> <th>Initial Concentration <math>[I_2]_0</math> (<math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>)</th> <th>Concentration at <math>t = 11 \text{ min}</math> (<math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>)</th> <th>Concentration at <math>t = 24 \text{ min}</math> (<math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><math>g(t)</math></td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td><math>72.7 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>72.7 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>72.7 \times 10^{-3}</math></td> </tr> <tr> <td><math>f(t)</math></td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td><math>45.7 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>45.7 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>45.7 \times 10^{-3}</math></td> </tr> <tr> <td>A</td> <td><math>24 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>24 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>24 \times 10^{-3}</math></td> </tr> <tr> <td>C</td> <td><math>32 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>32 \times 10^{-3}</math></td> <td><math>32 \times 10^{-3}</math></td> </tr> </tbody> </table>	Curve	Initial Concentration $[I_2]_0$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Concentration at $t = 11 \text{ min}$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Concentration at $t = 24 \text{ min}$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	$g(t)$	-	-	-	D	$72.7 \times 10^{-3}$	$72.7 \times 10^{-3}$	$72.7 \times 10^{-3}$	$f(t)$	-	-	-	B	$45.7 \times 10^{-3}$	$45.7 \times 10^{-3}$	$45.7 \times 10^{-3}$	A	$24 \times 10^{-3}$	$24 \times 10^{-3}$	$24 \times 10^{-3}$	C	$32 \times 10^{-3}$	$32 \times 10^{-3}$	$32 \times 10^{-3}$	
Curve	Initial Concentration $[I_2]_0$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Concentration at $t = 11 \text{ min}$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	Concentration at $t = 24 \text{ min}$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )																											
$g(t)$	-	-	-																											
D	$72.7 \times 10^{-3}$	$72.7 \times 10^{-3}$	$72.7 \times 10^{-3}$																											
$f(t)$	-	-	-																											
B	$45.7 \times 10^{-3}$	$45.7 \times 10^{-3}$	$45.7 \times 10^{-3}$																											
A	$24 \times 10^{-3}$	$24 \times 10^{-3}$	$24 \times 10^{-3}$																											
C	$32 \times 10^{-3}$	$32 \times 10^{-3}$	$32 \times 10^{-3}$																											
2.3	Réactif limitant : $R(I^-) = \frac{0,8 \times 100 \times 10^{-3}}{2} = 0,04 > R(S_2O_8^{2-}) = \frac{0,2 \times 100 \times 10^{-3}}{1} = 0,02$ <p><math>S_2O_8^{2-}</math> est donc le réactif limitant.  D'après les coefficients stœchiométriques de l'équation, on tire à volume constant :</p> $[S_2O_8^{2-}]_0 = [I_2]_\infty = \frac{0,02}{200 \times 10^{-3}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	1																												
2.4	Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant, soit le temps nécessaire pour former la moitié de $[I_2]_\infty$ . $[I_2]_{t=1/2} = \frac{0,1}{2} = 50,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette concentration correspond aux : $t_{1/2} (\text{sans } Fe^{2+}) = 24 \text{ min}$ et $t_{1/2} (\text{avec } Fe^{2+}) = 11 \text{ min}$ . On peut conclure que la présence des ions $Fe^{2+}$ fait augmenter, à une température donnée, la vitesse de la réaction, c'est un catalyseur.	1																												
2.5	La vitesse instantanée $v_{t=20 \text{ min}}$ est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe $[I_2] = f(t)$ et à celui de la tangente à la courbe $[I_2] = g(t)$ aux points d'abscisse $t = 20$ .	1.5																												

	<p>Sans <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>v_{20} = \frac{(45,7 - 24) \times 10^{-3}}{20} \approx 1,09 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>.</p> <p>Avec <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>v_0 = \frac{(72,7 - 33) \times 10^{-3}}{20} \approx 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>.</p> <p>La comparaison des deux valeurs montre que le résultat obtenu est en accord avec la conclusion de la partie 2.4.</p>	
--	---	--

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	<p>D'après la valeur de <math>\alpha</math> qui est égale à <math>\frac{n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{transformé}}}{n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{initial}}}</math>, on déduit que <math>n(\text{C}_2\text{H}_4)_{\text{transformé}} = 2n.\alpha</math></p> <p>Et d'après l'équation de la réaction, on peut écrire :</p> <table border="1"> <tr> <td></td><td><math>\text{C}_2\text{H}_4</math></td><td><math>\text{H}_2\text{O}</math></td><td><math>\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}</math></td></tr> <tr> <td>État initial (en mol)</td><td>2 n</td><td>3 n</td><td>0</td></tr> <tr> <td>État d'équilibre (en mol)</td><td><math>2 n - 2 n\alpha</math></td><td><math>3 n - 2 n\alpha</math></td><td><math>2 n\alpha</math></td></tr> </table>		$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	État initial (en mol)	2 n	3 n	0	État d'équilibre (en mol)	$2 n - 2 n\alpha$	$3 n - 2 n\alpha$	$2 n\alpha$	1.75
	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$											
État initial (en mol)	2 n	3 n	0											
État d'équilibre (en mol)	$2 n - 2 n\alpha$	$3 n - 2 n\alpha$	$2 n\alpha$											
1.2	$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{2 n \alpha}{n(5 - 2 \alpha)} \times P}{\frac{2 n(1 - \alpha)}{n(5 - 2 \alpha)} \times P \cdot \frac{n(3 - 2 \alpha)}{n(5 - 2 \alpha)} \times P} = \frac{\alpha(5 - 2 \alpha)}{(1 - \alpha)(3 - 2 \alpha)} \times \frac{1}{P}$ <p>Avec <math>n(5 - 2 \alpha) = n(\text{mélange gazeux})</math> obtenu à l'équilibre.</p>	0.5												
1.3	<p>La valeur de <math>\alpha</math> ne dépasse pas la valeur de 1 ; d'après les deux valeurs données, on choisit <math>\alpha = 0,06</math>. Le pourcentage de transformation est égal à 6 %.</p>	0.5												
1.4	<p>D'après le principe de Le Chatelier, l'augmentation de la température favorise la réaction endothermique, c'est la réaction de déshydratation de l'éthanol. Donc le pourcentage de transformation de l'éthène diminue.</p>	0.5												
2.1.1	<p>L'oxydation est dite ménagée car la chaîne carbonée de l'alcool est conservée et le carbone fonctionnel subit seul l'oxydation.</p>	0.5												
2.1.2	<p>L'équation de cette réaction est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.5												
2.2.1	<p>L'équation de cette réaction est:</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.5												
2.2.2	<p>D'après le graphe, on déduit que :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Après 60 min, la quantité de l'ester formé ne varie pas et est égale à 0,33 mol inférieure à la quantité maximale attendue : donc cette réaction est lente et limitée.</li> </ul>	0.75												

2.2.3	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{ester})_{\text{équilibre}}}{n(\text{ester})_{\text{maximal attendu}}} \times 100 = \frac{0,33}{0,50} \times 100 = 66 \%$	0.5
2.2.4	- Si l'on élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation : L'équilibre se déplace dans le sens de formation de l'ester et l'eau et le rendement de la réaction augmente. - Si le mélange reste équimolaire dans les mêmes conditions expérimentales, $n(\text{ester})$ formé à l'équilibre augmente et $n(\text{ester})_{\text{max. attendu}}$ augmente mais le rapport de ces deux quantités ne change pas ; donc le rendement de la réaction ne change pas.	1

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠٠٨	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)**  
**Identification de quelques composés organiques**

L'oxydation ménagée d'un alcool (A) donne un monoacide carboxylique (B) à chaîne carbonée, saturée et ouverte.

L'objectif de cet exercice est d'identifier (A) et (B) et d'étudier leur réaction d'estérification.

**Donnée :**

- $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$
- Le rendement d'estérification est de 67 % pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire.

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

Le pourcentage massique de l'oxygène dans l'acide (B) est 36,36 %

1.1-Montrer que la formule moléculaire de (B) est  $C_4H_8O_2$ . En déduire celle de (A).

1.2-Identifier (A) et (B), sachant que la chaîne carbonée de (A) est ramifiée.

**2- Estérification de l'alcool (A)**

On chauffe un mélange de 1 mol de (A) et de 2 mol de (B) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après un certain temps, un équilibre homogène s'établit de constante  $K_C = 4$

2.1- Écrire l'équation de cette réaction. Donner le nom systématique du composé organique (C) formé.

2.2- Déterminer la quantité de matière de (C) formée à l'équilibre. En déduire le rendement de cette estérification.

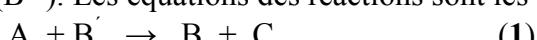
2.3- Ce rendement dépasse 67 %. Expliquer, si chacune des trois propositions suivantes justifie ce fait :

2.3.1- chauffage du milieu réactionnel.

2.3.2- présence de quelques gouttes d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel.

2.3.3- utilisation d'un mélange initial non équimolaire des réactifs.

2.4- Pour rendre totale la réaction de formation de (C), on remplace l'acide (B) par l'un des deux composés (B') et (B''). Les équations des réactions sont les suivantes :



Identifier(B') et (B'').

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Le pentoxyde d'azote se décompose totalement, en phase gazeuse, sous l'action de la chaleur selon l'équation suivante :       $2 \text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} \rightarrow 4 \text{NO}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$ .

**Donnée :**

- Tous les gaz sont considérés parfaits.
- La constante du gaz parfait est R = 0,082 atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

**1- Décomposition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un récipient à volume constant**

On introduit n<sub>0</sub> = 1 mol de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans un récipient de volume constant V = 10 L, maintenu à une température T = 413 K.

- 1.1- Calculer, p<sub>0</sub>, la pression initiale dans le récipient.
- 1.2- Montrer que la pression totale p qui règne dans le récipient augmente lorsque la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> avance.
- 1.3- Calculer la valeur maximale de p.
- 1.4- Montrer que la concentration de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à tout instant t, est donnée par la relation suivante :

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_t = \frac{5p_0 - 2p}{3RT}.$$

**2- Cinétique de la réaction de décomposition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Cette réaction est lente, pour étudier sa cinétique, on enferme, à température constante, dans un récipient préalablement vidé d'air et muni d'un indicateur de pression, une certaine quantité de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

La mesure de la pression dans le récipient permet de calculer la concentration [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>t</sub> à l'instant t.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

t(s)	0	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000
[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sub>t</sub> (mol.L <sup>-1</sup> )	1	0,88	0,78	0,69	0,61	0,54	0,48	0,43	0,38	0,34	0,30

- 2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>t</sub> = f(t). Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 200 s en abscisses et 1 cm pour 0,1 mol.L<sup>-1</sup> en ordonnées.
- 2.2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.
- 2.3- Déterminer la vitesse de disparition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lorsque sa concentration devient 0,80 mol.L<sup>-1</sup>. En déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

**Troisième exercice (7 points)**  
**Réactions acido-basiques**

**Donnée :**

Couple acide/base	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{HF}/\text{F}^-$	$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$
$\text{pK}_a$	10,7	9,2	3,2	3,8

- le produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- le méthanoate de sodium  $\text{HCOONa}$  et le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont deux composés ioniques très solubles dans l'eau.

Quatre bêchers contiennent chacun une solution aqueuse des composés chimiques cités dans le tableau ci-après. Les solutions ont toutes la même concentration molaire  $C_0$ .

Numéro du bêcher	Composé chimique	pH
1	Méthanoate de sodium	$\text{pH}_1$
2	Chlorure d'ammonium	$\text{pH}_2$
3	Méthylamine $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{pH}_3$
4	Fluorure d'hydrogène HF	$\text{pH}_4$

### **1- pH de solutions aqueuses**

- 1.1- Classer, en justifiant, les pH de ces quatre solutions par ordre croissant.
- 1.2- Le pH de la solution du bêcher N° 4 a une valeur de 2,65.
  - 1.2.1- Écrire l'équation de la réaction entre HF et l'eau.
  - 1.2.2- Montrer que la concentration molaire  $C_0$  est égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.3- On ajoute à un volume  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de la solution du bêcher N° 3 de l'eau distillée jusqu'à avoir une solution S de volume  $V = 100 \text{ mL}$ . On mesure le pH de la solution du bêcher N° 3 et celui de la solution S; on trouve les résultats suivants :

Solution	bêcher N° 3	S
$C (\text{mol.L}^{-1})$	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-3}$
pH	11,3	10,7
$\alpha$	0,2	-

Où  $\alpha$  est le coefficient de conversion de la méthylamine dans l'eau.

- 1.3.1- Écrire l'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau.
- 1.3.2- Nommer la verrerie la plus précise utilisée pour mesurer chacun des deux volumes  $V_0$  et  $V$  utilisés dans la préparation de la solution S.
- 1.3.3- Déterminer la valeur de  $\alpha$  dans la solution S (qui manque dans le tableau). Conclure.

### **2- Préparation d'une solution tampon**

Pour préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 9,0$ , on ajoute un volume  $V_1$  d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à un volume  $V_2 = 40 \text{ mL}$  de la solution du bêcher N° 2 (solution de chlorure d'ammonium).

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu dans ce mélange.

2.2- Montrer que cette réaction est totale.

2.3- Déterminer  $V_1$ .

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠٠٨	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

**Premier exercice (6 points)**

Partie de la Q.	Corrigé	Note															
1.1	<p>- La formule d'un acide carboxylique à chaîne carbonée acyclique saturée est <math>C_nH_{2n}O_2</math>. Le % d'oxygène est : <math>\frac{32}{12n + 2n + 32} \times 100 = 36,36</math>.</p> <p><math>3200 = 509,04 n + 1163,52</math>; <math>n = 4</math>. La formule de (B) est alors <math>C_4H_8O_2</math> et celle de (A) = <math>C_4H_{10}O</math>, car par oxydation ménagée le squelette carboné reste le même.</p>	1															
1.2	<p>La chaîne carbonée est ramifiée, les formules semi-développées sont alors :</p> $\begin{array}{ccc} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\   \quad    \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \end{array} \end{array}$ <p>(A) (B)</p> <p>Le 2-méthylpropan-1-ol et l'acide 2-méthylpropanoïque</p>	1															
2.1	<p>L'équation de la réaction entre (A) et (B) est :</p> $\begin{array}{ccccccc} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array} & & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array} \\ & & \Rightarrow & & & & \end{array}$ <p>Le nom de (C) est le 2-méthylpropanoate de 2-méthylpropyle.</p>	0.75															
2.2	<p>La loi d'action de masse est : <math>K_c = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]}</math></p> <p>La composition du système est :</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th></th> <th style="text-align: center;">Acide</th> <th style="text-align: center;">Alcool</th> <th style="text-align: center;">Ester</th> <th style="text-align: center;">Eau</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">État initial</td> <td style="text-align: center;">2</td> <td style="text-align: center;">1</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">État <math>\rightleftharpoons</math></td> <td style="text-align: center;"><math>2 - x</math></td> <td style="text-align: center;"><math>1 - x</math></td> <td style="text-align: center;"><math>x</math></td> <td style="text-align: center;"><math>x</math></td> </tr> </tbody> </table> <p>On a alors : <math>\frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{(1-x)(2-x)} = 4</math>. La solution de l'équation :</p> $3x^2 - 12x + 8 = 0$ <p>donne à <math>x</math> la valeur acceptable <math>x = 0,845</math>, le nombre de moles de (C) formé est 0,845 mol.</p> <p>Le rendement est : <math>R = \frac{n(\text{ester})\text{exp}}{n(\text{ester})\text{the}}</math> ;</p> <p><math>n(\text{ester})\text{the} = n(\text{alcohol})\text{init.}(\text{réactif limitant})</math>.</p> $R = \frac{0,845}{1} = 0,845 \text{ ou } 84,5 \%$		Acide	Alcool	Ester	Eau	État initial	2	1	0	0	État $\rightleftharpoons$	$2 - x$	$1 - x$	$x$	$x$	1.25
	Acide	Alcool	Ester	Eau													
État initial	2	1	0	0													
État $\rightleftharpoons$	$2 - x$	$1 - x$	$x$	$x$													
2.3.1	<p>La réaction d'estérification est athermique, le chauffage n'affecte pas donc l'état d'équilibre, il fait tout simplement augmenter la vitesse pour atteindre cet équilibre.</p>	0.25															

2.3.2	La présence de quelques gouttes d'acide sulfurique ne change pas encore l'état d'équilibre car, en faible quantité, cet acide a seulement un rôle cinétique (catalyseur).	0.25
2.3.3	L'introduction d'un mélange initial non équimolaire favorise la réaction dans le sens de formation de l'ester et par conséquent augmente le rendement de l'estérification et dépasse 67 %.	0.25
2.4	<p>Les deux composés qui peuvent remplacer cet acide dans la réaction de synthèse de l'ester sont tirés des deux équations suivantes :</p> <p>Pour l'équation (1) :</p> $\text{CH}_3-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{B}' \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}}-\text{C}-\text{OH} + \text{CH}_3-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ <p>La formule de (B') est alors :</p> $\text{CH}_3-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ <p>(B') est l'anhydride 2-méthylpropanoïque.</p> <p>Par analogie on tire la formule de (B'') est :</p> <p><math>\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COCl}</math>. (B'') est le chlorure de 2-méthylpropanoyle.</p>	1.25

### Deuxième question (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	<p>L'équation d'état des gaz parfaits permet de calculer <math>p_0</math> :</p> $p_0 = \frac{n \times R \times T}{V} = \frac{1 \times 0,082 \times 413}{10} = 3,387 \text{ atm.}$	0.5												
1.2	<p>L'évolution de la pression peut être représentée par le tableau suivant :</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <th>À l'instant</th> <th><math>p(\text{N}_2\text{O}_5)</math></th> <th><math>p(\text{NO}_2)</math></th> <th><math>p(\text{O}_2)</math></th> </tr> <tr> <td>0</td> <td><math>p_0</math></td> <td>0</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t</td> <td><math>p_0 - 2x</math></td> <td><math>4x</math></td> <td><math>x</math></td> </tr> </table> <p>La pression totale est : <math>p = p_0 - 2x + 4x + x = p_0 + 3x &gt; p_0</math>. La pression augmente alors jusqu'à la fin de la réaction.</p>	À l'instant	$p(\text{N}_2\text{O}_5)$	$p(\text{NO}_2)$	$p(\text{O}_2)$	0	$p_0$	0	0	t	$p_0 - 2x$	$4x$	$x$	1
À l'instant	$p(\text{N}_2\text{O}_5)$	$p(\text{NO}_2)$	$p(\text{O}_2)$											
0	$p_0$	0	0											
t	$p_0 - 2x$	$4x$	$x$											
1.3	<p>La valeur maximale de p est obtenue lorsque <math>\text{N}_2\text{O}_5</math> réagit totalement et sa pression s'annule :</p> $p_0 - 2x = 0 ; x = \frac{1}{2}p_0 \text{ et } p = p_0 + 3 \frac{p_0}{2} = 2,5p_0 = 8,467 \text{ atm}$	0.75												
1.4	<p>La pression totale <math>p = p_0 + 3x</math>, d'où <math>x = \frac{p - p_0}{3}</math> et la pression de <math>\text{N}_2\text{O}_5</math> <math>p(\text{N}_2\text{O}_5) = p_0 - 2x = p_0 - 2 \frac{p - p_0}{3} = \frac{5p_0 - 2p}{3}</math>.</p> <p>D'après l'équation d'état des gaz parfaits, on a :</p> $[\text{N}_2\text{O}_5]_t = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_5)}{RT} = \frac{5p_0 - 2p}{3RT}$	1.25												

2.1	<p>La courbe cinétique est :</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Point</th> <th>t (s)</th> <th>[N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] (mol.L<sup>-1</sup>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>0</td> <td>0.96</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>1200</td> <td>0.40</td> </tr> </tbody> </table>	Point	t (s)	[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )	A	0	0.96	B	1200	0.40	1
Point	t (s)	[N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] (mol.L <sup>-1</sup> )									
A	0	0.96									
B	1200	0.40									
2.2	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration initiale de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se réduit à sa moitié (0,5 mol.L<sup>-1</sup>). Sa valeur est déterminée graphiquement : t<sub>1/2</sub> = 1150 s.</p>	1									
2.3	<p>Pour déterminer la vitesse de la disparition de N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lorsque sa concentration devient 0,8 mol.L<sup>-1</sup>, on trace la tangente à la courbe : [N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] = f(t) au point d'ordonnée 0,8. La valeur de la vitesse est égale à l'opposé de la pente de cette tangente :</p> $v = -\frac{[N_2O_5]_B - [N_2O_5]_A}{t_B - t_A} = -\frac{0,40 - 0,96}{1200} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$ <p>Vitesse de réaction au même instant est v<sub>r</sub> = <math>\frac{1}{2}</math> v = <math>2,35 \times 10^{-4}</math> mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.</p>	1.5									

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note										
1.1	<p>Partant de la même concentration initiale, à la valeur de <math>pK_a</math> la plus petite correspond l'acide le plus fort et par conséquent la valeur de pH la plus faible :</p> $pK_a(HF/F^-) < pK_a(NH_4^+/NH_3)$ donc $pH_4 < pH_2 < 7$ . <p>Partant de la même concentration initiale, à la valeur de <math>pK_a</math> la plus petite correspond la base la plus faible et par conséquent la valeur de pH la plus faible :</p> $pK_a(HCOOH/HCOO^-) < pK_a(CH_3NH_3^+/CH_3NH_2)$ donc $7 < pH_1 < pH_3$ . <p>L'ordre de pH croissant est alors : <math>pH_4, pH_2, pH_1, pH_3</math>.</p>	1.25										
1.2.1	L'équation est : $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$	0.5										
1.2.2	<p>D'après l'équation de cette réaction, on peut écrire :</p> $[F^-] = [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,65} = 2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[HF] = C_0 - [F^-]$ . <p>D'autre part, <math>K_a(HF/F^-) = \frac{[H_3O^+] \times [F^-]}{[HF]}</math> et</p> $C_0 = \frac{(2,23 \cdot 10^{-3})^2}{6,31 \cdot 10^{-4}} + 2,23 \cdot 10^{-3} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	1										
1.3.1	L'équation est : $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3NH_3^+$	0.5										
1.3.2	Pour prélever $V_0$ , on utilise une pipette jaugée de 10 mL et pour avoir le volume $V$ , on utilise une fiole jaugée de 100 mL.	0.5										
1.3.3	<p>Dans la solution S :</p> $\alpha = \frac{n(CH_3NH_2)\text{transformé}}{n(CH_3NH_2)\text{initial}} = \frac{n(OH^-)\text{formé}}{n(CH_3NH_2)\text{initial}} = \dots = \frac{[OH^-]}{C} =$ $\frac{10^{pH-14}}{10^{-3}} = 0,5$ <p>La dilution de la solution d'éthylamine favorise sa réaction avec l'eau.</p>	0.75										
2.1	L'équation est : $OH^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$	0.5										
2.2	<p>La constante <math>K_r</math> de cette réaction est :</p> $K_r = 10^{pK_e - pK_a(NH_4^+/NH_3)} = 10^{14-9,2} = 6,4 \cdot 10^4 > 10^4$ ; donc cette réaction est totale.	0.75										
2.3	<p>Calcul de <math>V_1</math>, sachant que <math>C = C_0</math> :</p> <p>La solution est tampon, <math>NH_4^+</math> et <math>NH_3</math> coexistent, <math>HO^-</math> est le réactif limitant.</p> $OH^- + NH_4^+ \rightarrow NH_3 + H_2O$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>État initial</td> <td><math>C \times V_1</math></td> <td><math>C_0 \times V_2</math></td> <td>0</td> <td>solvant</td> </tr> <tr> <td>Solution obtenue</td> <td>0</td> <td><math>C(V_2 - V_1)</math></td> <td><math>C \times V_1</math></td> <td>solvant</td> </tr> </table> $pH(\text{solution}) = pK_a(NH_4^+/NH_3) + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ ; <p>d'où <math>\log \frac{V_1}{V_2 - V_1} = 9 - 9,2 = -0,2</math></p> <p>pour <math>V_2 = 40 \text{ mL}</math>, on trouve <math>V_1 = 15,5 \text{ mL}</math>.</p>	État initial	$C \times V_1$	$C_0 \times V_2$	0	solvant	Solution obtenue	0	$C(V_2 - V_1)$	$C \times V_1$	solvant	1.25
État initial	$C \times V_1$	$C_0 \times V_2$	0	solvant								
Solution obtenue	0	$C(V_2 - V_1)$	$C \times V_1$	solvant								

دورة سنة 2009 العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	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 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)**  
**Solution commerciale d'acide chlorhydrique**

Le but de cet exercice est de vérifier l'indication de l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial et d'identifier une base faible en déterminant le pKa du couple correspondant.

**Donnée :**

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- $K_e = 10^{-14}$
- 

Couple acide/base	pKa
$(\text{CH}_3)_3 \text{NH}^+ / (\text{CH}_3)_3 \text{N}$	9,9
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_3^+ / \text{C}_3\text{H}_7 - \text{NH}_2$	10,3
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$	10,7

### **1- Dilution de la solution commerciale**

Sur l'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial, on lit les indications suivantes : « Acide chlorhydrique, masse volumique :  $1190 \text{ kg.m}^{-3}$  ; pourcentage en masse d'acide pur : 37 ; masse molaire de chlorure d'hydrogène HCl :  $36,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ».

On extrait de cette bouteille 4,1 mL d'acide, que l'on complète à 500 mL avec de l'eau distillée.

La solution obtenue est notée S.

1.1- Déterminer le nombre de moles du soluté dans 4,1 mL de la solution commerciale.

1.2- Déduire que la concentration  $C_S$  de la solution S est proche de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### **2- Dosage de la solution S**

Afin de vérifier cette concentration, on réalise le dosage de cet acide par une solution d'une base faible B de concentration  $C_b = 0,032 \text{ mol.L}^{-1}$ . Dans  $V_b = 20 \text{ mL}$  de cette solution, on verse la solution d'acide chlorhydrique précédemment préparée.

Le tableau ci-après indique les différentes valeurs de pH en fonction du volume  $V_a$  (en mL) d'acide versé.

$V_a$	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,4	5,6	6
pH	11,4	11,0	10,7	10,4	10,2	10,1	9,8	9,7	9,4	9,3	8,7

$V_a$	6,2	6,4	6,6	6,8	7	7,5	8	9	10	11	12
pH	8,4	6,8	5,6	3,7	3,2	2,7	2,5	2,2	2,0	1,9	1,8

- 2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe  $pH = f(V_a)$ . Prendre les échelles suivantes : en abscisses 1 cm pour 1 mL et en ordonnées 1 cm pour 1 unité du pH.
- 2.2- Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 2.3- Déduire la concentration de la solution S. La comparer à la valeur déterminée dans la partie 1.2.

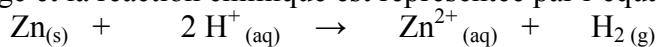
### **3- Identification de la base B**

- 3.1- Déterminer graphiquement la valeur du  $pK_a$  du couple  $BH^+/B$ .
- 3.2- Vérifier, à partir de la concentration de la base et de son pH initial, la valeur du  $pK_a$  du couple  $BH^+/B$ .
- 3.3- Écrire une formule semi-développée possible de la base B.

### **Deuxième exercice (7 points) L'acide chlorhydrique et le zinc**

On verse, dans un ballon, un volume  $V = 100$  mL d'une solution S d'acide chlorhydrique de concentration molaire C. À la date  $t = 0$ , on introduit rapidement dans le ballon une masse  $m = 1,3$  g de métal zinc (sans variation notable du volume V).

Un gaz se dégage et la réaction chimique est représentée par l'équation suivante :



#### **Donnée :**

- Les gaz, dans cet exercice, sont supposés parfaits et considérés dans les conditions :  $\theta = 27^\circ\text{C}$  et  $P = 1$  atm.
- Constante universelle des gaz parfaits :  $R = 0,08 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- $M(Zn) = 65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### **1- Préparation de la solution (S)**

Pour préparer la solution S, on procède de la façon suivante :

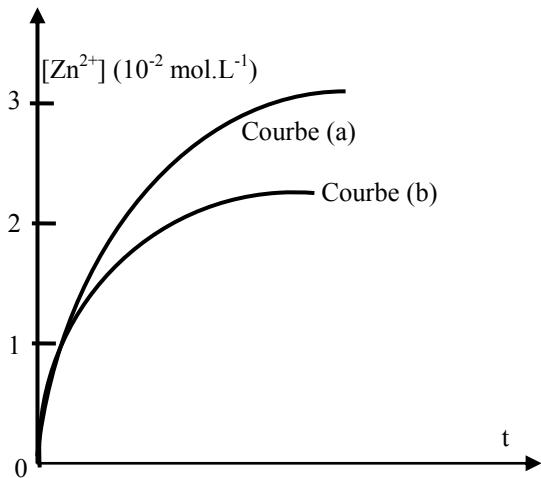
- On dissout un volume de 30 L de chlorure d'hydrogène gazeux dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution  $S_0$  de volume 1 L.
  - On dilue 25 fois La solution  $S_0$ . On obtient la solution S d'acide chlorhydrique de concentration C.
- 1.1- Décrire, en précisant la verrerie utilisée, le mode opératoire pour préparer 500 mL de la solution S à partir de  $S_0$ .
  - 1.2- Montrer que le volume molaire gazeux, dans les conditions de l'exercice, est  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - 1.3- Déterminer la concentration  $C_0$  de la solution  $S_0$ .
  - 1.4- Déduire que la concentration C, de la solution S, est égale à  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### **2- Étude cinétique**

On suit l'évolution de la réaction, réalisée ci haut, en mesurant le volume du dihydrogène formé par déplacement d'eau, dans une éprouvette graduée, en fonction du temps.

On détermine, ensuite, la concentration des ions  $Zn^{2+}$  correspondante à chaque volume mesuré.

- 2.1- Établir la relation entre  $V_{(H_2)}$ , volume du gaz  $H_2$  à l'instant t exprimé en mL, et  $[Zn^{2+}]$ , concentration des ions  $Zn^{2+}$  à l'instant t exprimée en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 2.2- Choisir, en justifiant, des deux courbes données: a et b, celle qui correspond à  $[Zn^{2+}] = f(t)$ .



2.3- L'observation du déplacement d'eau dans l'éprouvette montre qu'il commence rapide puis s'atténue pour cesser à la fin de la réaction. Interpréter cette observation.

2.4- Le tableau suivant montre les deux mélanges réactionnels : (1) et (2).

Mélange réactionnel	Température du mélange	Temps de demi-réaction
Mélange (1) : 100 mL de S + 1,3 g de poudre de Zn	20°C	$t_1$
Mélange (2) : 100 mL de S + 1,3 g de lame de Zn	40°C	$t_2$

2.4.1- Définir le temps de demi-réaction.

2.4.2- Justifier si l'on pourrait comparer les temps :  $t_1$  et  $t_2$ .

### Troisième exercice (6 points) Synthèse d'un ester

On se propose de préparer un ester à partir de certains composés chimiques disponibles au laboratoire.

Ces composés sont les suivants : un alcool A, acide éthanoïque, acide sulfurique concentré et un agent déshydratant  $P_2O_5$ .

**Donnée :**

- Masse molaire de l'alcool A,  $M(A) = 88 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Masse volumique de l'alcool A,  $\mu = 0,80 \text{ g.mL}^{-1}$ .

#### 1- Identification de l'alcool (A)

(A) est un monoalcool saturé non cyclique.

1.1- Déterminer la formule moléculaire de A.

1.2- En milieu acide et en présence d'un excès d'oxydant, l'alcool A se transforme en un composé organique qui réagit avec la D.N.P.H et qui ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

1.2.1- Noter ce qu'on observe dans les deux tests réalisés ci haut.

1.2.2- Préciser la classe de l'alcool A.

1.2.3- Écrire les formules semi-développées possibles de l'alcool A.

1.2.4- Donner le nom de l'alcool A, sachant que sa chaîne carbonée est ramifiée.

## **2- Réactions d'estérification**

*Utiliser, dans l'écriture des équations des réactions chimiques, les formules semi-développées des composés organiques.*

On prépare un ester à partir de l'acide éthanoïque et l'alcool A.

2.1- Écrire l'équation de la réaction entre A et l'acide éthanoïque.

2.2- Cette réaction est lente. Indiquer deux moyens pour augmenter sa vitesse.

2.3- Le même ester peut être préparé d'une façon différente en utilisant des composés donnés au début de cet exercice.

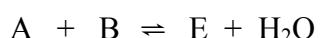
Écrire les équations de deux réactions permettant d'avoir cet ester.

## **3- Rendement d'une réaction d'estérification**

On chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et un volume  $V = 39,6 \text{ mL}$  de l'alcool A en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

À la fin de l'évolution du système réactionnel, on dose l'acide restant et on trouve que sa quantité de matière est égale à 0,25 mol.

La réaction dans ce mélange est modélisée par l'équation suivante :



Où B représente l'acide éthanoïque.

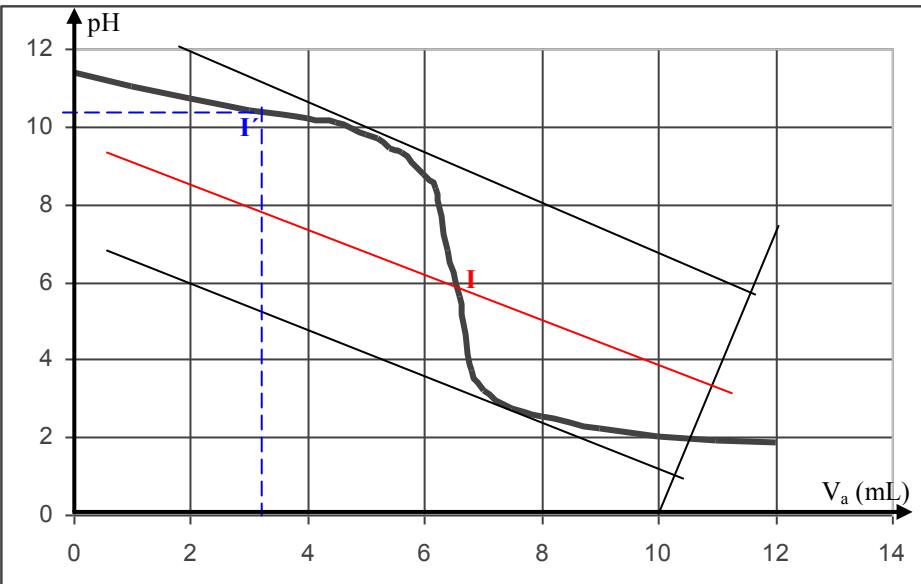
3.1- Calculer, en moles, la quantité initiale de l'alcool (A).

3.2- Déterminer le rendement de cette réaction.

دورة سنة 2009 العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
		مشروع معيار التصحيح

Answer the three following questions:

**Premier exercice (7 points)**  
**Solution commerciale d'acide chlorhydrique**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Le nombre de moles du soluté est :</p> $n(\text{HCl}) = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl})} = \frac{p \times m(\text{solution})}{100 \times M} = \frac{p \times \mu \times v}{100 \times M}$ <p>Avec : <math>p = 37</math> ;  <math>\mu = 1,19 \text{ g.mL}^{-1}</math> ; <math>M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}</math> ; et <math>v = 4,1 \text{ mL}</math>, on obtient :</p> $n(\text{HCl}) = 0,049 \text{ mol}$	1
1.2	<p>La concentration de la solution S est :</p> $C_s = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{solution})} = \frac{0,049}{0,5} \square 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
2.1	<p>La courbe est :</p> 	1
2.2	<p>Les coordonnées du point d'équivalence sont données par la méthode des tangentes parallèles. <math>V_{aE} = 6,5 \text{ mL}</math> et <math>pH_E = 5,8</math>.</p>	0,75
2.3	<p>L'équation de la réaction de dosage est :</p> $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{B} \rightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$ <p>À l'équivalence, on a : <math>n(\text{H}_3\text{O}^+)</math> dans <math>6,5 \text{ mL} = n(\text{B})</math> dans <math>20 \text{ mL}</math></p> $C_a \times V_{aE} = C_b \times V_b \text{ et } C_a = \frac{0,032 \times 20}{6,5} = 0,098 \text{ mol.L}^{-1} \approx 0,1 = C_a.$	1,25
3.1	<p><math>pK_a = \text{pH}</math> à la demi-équivalence. Graphiquement, c'est le <math>\text{pH}</math> qui correspond au volume <math>V = \frac{V_{aE}}{2} = \frac{6,5}{2} = 3,25 \text{ mL}</math> et <math>pK_a = 10,3</math>.</p>	0,75

3.2	<p>D'après la relation <math>\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}</math> on peut calculer <math>\text{pKa}</math>.</p> <p>L'équation de la réaction de B avec l'eau est :</p> $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{HO}^-$ <p><math>\text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-]</math>; <math>\log [\text{HO}^-] = -2,6</math>;</p> <p>d'où : <math>[\text{BH}^+] = [\text{HO}^-] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math> et <math>[\text{B}] = 0,032 - 2,5 \times 10^{-3} = 2,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math></p> $\text{pKa} = 11,4 - \log \frac{2,95 \times 10^{-2}}{2,5 \times 10^{-3}} = 10,3$	1.5
3.3	<p>Une formule semi-développée de la base B : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2</math> ou  <math display="block">\begin{array}{c} &amp; &amp; \\ &amp;   &amp; \\ \text{CH}_3 &amp; - \text{CH} &amp; - \text{NH}_2 \end{array}</math></p>	0.25

**Deuxième exercice (7 points)**  
**L'acide chlorhydrique et le zinc**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Verrerie utilisée pour préparer 500 mL de la solution S en diluant 25 fois <math>S_0</math> :</p> <p>Fiole jaugée de 500 mL et une pipette jaugée de 20 mL car, le facteur de dilution F est : <math>F = \frac{\text{volume préparé}}{\text{volume prélevé}} = \frac{500}{20} = 25</math></p> <p>On prélève, à l'aide de la pipette jaugée, 20 mL de la solution <math>S_0</math>. On les verse dans la fiole jaugée contenant déjà une certaine quantité d'eau distillée. On agite. On continue à ajouter l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on l'agitte pour homogénéiser la solution préparée.</p>	1
1.2	<p>D'après l'équation des gaz parfaits, on a :</p> $V_m = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{1 \times 0,08 \times 300}{1} = 24 \text{ L.mol}^{-1}$	0.5
1.3	<p>Concentration de la solution <math>S_0</math> :</p> $C_0 = \frac{n(\text{HCl}) \text{ dissous}}{V(\text{solution})} = \frac{\frac{V(\text{HCl}) \text{ dissous}}{V_m}}{1} = \frac{\frac{30}{24}}{1} = 1,25 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
1.4	<p>La concentration de la solution S : <math>C = \frac{C_0}{F} = \frac{1,25}{25} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}</math>, car dans une dilution la quantité de matière du soluté apporté se conserve.</p>	0.5
2.1	<p>D'après l'équation de la réaction entre l'acide et le zinc, on a :</p> <p>A tout instant t, <math>n(\text{Zn}^{2+}) \text{ formé} = n(\text{H}_2) \text{ formé} = \frac{V(\text{H}_2) \text{ formé}}{V_m}</math></p> <p>En divisant par le volume V de S, on obtient :</p> $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{V(\text{H}_2) \text{ formé}}{V_m \times V} = 4,16 \cdot 10^{-4} \cdot V_{(\text{H}_2)}$	1
2.2	<p>Rapport relatif à Zn : <math>R_1 = \frac{n(\text{Zn}) \text{ initial}}{1} = \frac{m(\text{Zn}) \text{ initial}}{M(\text{Zn})} = \frac{1,3}{65} = 0,02</math></p> <p>Rapport relatif à <math>\text{H}^+</math> :</p>	1.25

	$R_2 = \frac{n(H^+) \text{ initial}}{2} = \frac{C.V}{2} = \frac{0,05 \times 100 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ <p><math>R_2 &lt; R_1</math>, <math>H^+</math> est le réactif limitant.</p> <p>D'où, <math>[Zn^{2+}]</math> ne dépasse pas à la fin de la réaction <math>\frac{[H^+] \text{ initial}}{2}</math> qui est égale à <math>2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}</math>. Donc la courbe b correspond à la bonne variation demandée.</p>	
2.3	<p>L'observation montre que la vitesse de formation de <math>H_2</math> est maximale au départ, diminue puis s'annule à la fin de la réaction.</p> <p>Le facteur cinétique qui explique cette variation de la vitesse est la concentration des ions <math>H^+</math> ; elle est maximale au début, diminue avec le temps et s'annule à la fin de la réaction (pour un réactif limitant).</p>	1
2.4.1	<p>Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la quantité initiale du réactif limitant (<math>H^+</math>) se réduise à sa moitié.</p>	0.25
2.4.2	<p>En passant du mélange (1) au mélange (2), on a :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- même concentration du réactif <math>H^+</math></li> <li>- température du mélange augmente ; ce qui augmente la vitesse de la réaction.</li> <li>- surface de contact entre les réactifs diminue ; ce qui diminue la vitesse de la réaction.</li> </ul> <p>Donc, on ne peut pas déterminer la variation de la vitesse et par conséquent, on ne peut pas comparer les temps <math>t_1</math> et <math>t_2</math>.</p>	1

### Troisième question (6 points) Synthèse d'un ester

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Étant un mono alcool saturé non cyclique, l'alcool (A) a pour formule générale <math>C_nH_{2n+1}OH</math>.</p> <p><math>M(A) = 14n + 18 = 88</math> ; <math>n = 5</math>, et la formule moléculaire de A est <math>C_5H_{11}OH</math>.</p>	0.75
1.2.1	Avec la DNPH on observe un précipité jaune et avec la liqueur de Fehling la solution reste bleue.	0.5
1.2.2	Comme l'oxydation ménagée de A se fait en présence d'un excès d'oxydant, le composé qui réagit avec la D.N.P.H et ne réagit pas avec la liqueur de Fehling n'est qu'une cétone ; et A est un alcool secondaire.	0.5
1.2.3	<p>Les formules semi-développées possibles de l'alcool A sont :</p> $\begin{array}{ccc} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH & & CH_3 - CH_2 - CH - CH_2 - CH_3 \\   & &   \\ OH & & OH \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH - CH_3 \\   \quad   \\ H_3C \quad OH \end{array}$	0.75
1.2.4	Sa chaîne carbonée est ramifiée, son nom est alors: 3-méthylbutan-2-ol.	0.25
2.1	<p>L'équation de la réaction entre l'alcool A et l'acide éthanoïque.</p> $\begin{array}{ccc} CH_3 - CH & - CH - CH_3 & + CH_3 - COOH \rightleftharpoons CH_3 - C & - O - CH - CH - CH_3 + H_2O \\   &   & &    \\ H_3C & OH & & CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	0.5

<b>2.2</b>	Pour augmenter la vitesse de cette réaction : - On ajoute au mélange réactionnel quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. - On chauffe le milieu réactionnel.	<b>0.5</b>
<b>2.3</b>	Les équations de ces deux réactions sont : $2 \text{CH}_3 - \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3 - \underset{\substack{  \\ \text{H}_3\text{C}}}{\text{CH}} - \underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_3 \rightarrow$ $\underset{\substack{   \\ \text{O}}}{\text{CH}_3} - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	<b>1</b>
<b>3.1</b>	$n(\text{alcool}) \text{ initial} = \frac{m(\text{alcool}) \text{ initial}}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu \times V}{M(\text{alcool})} = \frac{39,6 \times 0,8}{88} = 0,36 \text{ mol.}$	<b>0.5</b>
<b>3.2</b>	Rendement de cette réaction, $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ expérimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$ ; Calcul de $n_1$ : $n_1 = 0,5 - 0,25 = 0,25 \text{ mol.}$ Calcul de $n_2$ : $n_2 = n(\text{alcool}) \text{ initial} = 0,36 \text{ mol.}$ D'où, $R = \frac{0,25}{0,36} = 0,694$ , soit un rendement de 69,4%.	<b>0.75</b>

الدورة الإستثنائية للعام 2009	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 **quatre** pages numérotées de **1 à 4**. L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

### Traiter les trois exercices suivants:

#### Premier exercice (6 points) Préparation d'un ester

On dispose d'un composé (A) de formule  $C_xH_yO$ .

Dans toutes les équations des réactions demandées dans cet exercice, représenter les composés organiques par leurs formules semi-développées.

#### Donnée :

- Masses molaires en  $g.mol^{-1}$  :  $M(H) = 1$  ;  $M(C) = 12$  et  $M(O) = 16$ .

#### 1- Identification du composé (A)

Une analyse quantitative réalisée sur le composé (A) a donné les pourcentages en masse suivants : carbone = 66,67 % et hydrogène = 11,11 %.

1.1- Montrer que  $x = 4$  et  $y = 8$ .

1.2- Écrire les formules semi-développées possibles de (A) sachant que sa chaîne carbonée est saturée et non cyclique.

1.3- On soumet (A) aux tests suivants :

Test	Résultat du test
$(A) + 2,4\text{-D.N.P.H}$	Précipité jaune
$(A) + \text{liqueur de Fehling}$	Précipité rouge brique

Déduire la famille chimique de (A) et donner son nom, sachant que sa chaîne carbonée est non ramifiée.

#### 2- Réactions chimiques à partir de (A)

On divise la quantité disponible de (A) en deux parties.

La première partie est traitée par une solution acidifiée de permanganate de potassium. On recueille le composé organique formé, noté (X).

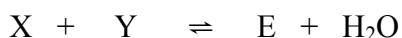
La deuxième partie est chauffée, en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation. On recueille le composé organique formé, noté (Y).

2.1- Écrire l'équation de la première réaction de (A). Donner le nom de (X).

2.2- Écrire l'équation de la deuxième réaction de (A). Donner le nom de (Y).

### **3- Préparation d'un ester (E)**

On laisse réagir, un mélange équimolaire des deux composés (X) et (Y), jusqu'à avoir une quantité d'ester constante. Cette quantité est égale à 0,4 mol. L'équation de la réaction correspondante est :



- 3.1- Écrire la formule semi-développée de l'ester E. Donner son nom.
- 3.2- Montrer que la quantité initiale de X (ou de Y) est  $n = 0,6$  mol, sachant que la constante d'équilibre associée à cette équation est  $K_c = 4,0$ .
- 3.3- On utilise à la place de X son dérivé chloré pour préparer l'ester E.
  - 3.3.1- Écrire la formule semi-développée de ce dérivé et donner son nom.
  - 3.3.2- Calculer, alors, la quantité de l'ester formé à la fin de cette réaction à partir de la même quantité de matière de ce dérivé (0,6 mol).

### **Deuxième exercice (7 points) Dosage d'un comprimé de vitamine C**

Le but de cet exercice est de vérifier l'indication d'un comprimé de vitamine C (acide ascorbique de formule  $C_6H_8O_6$ ) noté HA.

#### **Donnée :**

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- M (acide ascorbique :  $C_6H_8O_6$ ) = 176 g.mol<sup>-1</sup> ;  
M (ascorbate de sodium :  $C_6H_7O_6Na$ ) = 198 g.mol<sup>-1</sup>.

### **1- Préparation des solutions aqueuses de vitamine C et d'hydroxyde de sodium**

On écrase soigneusement un comprimé de « VITAMINE C 500 » puis, avec la poudre obtenue, on prépare 100 mL d'une solution S d'acide ascorbique.

On se propose de doser la solution S obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 2,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Pour cela, on prélève 10 mL de la solution S que l'on introduit dans un bêcher et on y ajoute de l'eau distillée pour immerger l'électrode du pH-mètre.

On dispose du matériel suivant :

fioles jaugées de 50, 100 et 250 mL ;  
bêchers de 100, 250 et 500 mL ;  
pipettes jaugées de 5,10 et 25 mL ;  
burette de 25 mL ;  
pH-mètre et son électrode ;  
agitateur magnétique et son barreau.

1.1- Indiquer, dans la liste ci-dessus, chaque matériel utilisé et son rôle dans :

1.1.1- la préparation de la solution à doser ;

1.1.2- le dosage.

1.2- La solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $2,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> a été préparée juste avant son utilisation en diluant avec précision une solution de concentration  $1,0 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Choisir, en justifiant de la liste ci-dessus, le matériel à utiliser pour cette préparation.

### **2- Suivi pH-métrique**

On suit l'évolution du pH lorsqu'on verse progressivement la solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 2,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans le bêcher contenant la solution S.

On obtient le tableau de résultats ci-après où V<sub>b</sub> est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé.

V <sub>b</sub> (mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	11,0	12,0
pH	3,1	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1

V <sub>b</sub> (mL)	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	16,0	18,0	20,0
pH	5,6	6,3	7,5	9,1	9,8	10,2	10,6	10,8

2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2- Tracer, sur un papier millimétré, le graphe pH = f (V<sub>b</sub>). Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 1 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité pH en ordonnées.

2.3- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.

2.4- Déterminer graphiquement le pKa du couple acide ascorbique/ion ascorbate.

2.5- Déterminer la concentration de la solution S. En déduire la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé. Ce résultat est-il compatible avec l'indication (500) du fabricant «VITAMINE C 500» ?

### **3- Vitamine C tamponnée**

Sur l'étiquette d'un flacon de vitamine C on lit entre autres pour un comprimé : vitamine C tamponnée.

acide ascorbique : 247 mg.

ascorbate de sodium : 284 mg.

3.1- Déterminer à partir des indications de l'étiquette les quantités de matière (en moles) d'acide ascorbique et d'ions ascorbate présentes dans le comprimé.

3.2- On dissout un comprimé de vitamine C tamponnée dans de l'eau distillée. Déterminer le pH de la solution obtenue.

3.3- Sachant que le pH à l'intérieur de l'estomac est voisin de 1.

3.3.1- Indiquer quelle est la forme prédominante du couple HA/A<sup>-</sup> dans l'estomac.

3.3.2- Justifier par le calcul l'indication "acide ascorbique total : 500 mg" portée encore par l'étiquette.

### **Troisième exercice (7 points)**

#### **Cinétique de la réaction de préparation du chlorure méthylique**

Le chlorure méthylique ou le chlorométhane (CH<sub>3</sub> - Cl) était un réfrigérant largement utilisé, mais à cause de sa toxicité cette utilisation a été arrêtée.

Aujourd'hui, l'utilisation la plus importante du chlorure méthylique est comme dissolvant et comme intermédiaire de produit chimique dans beaucoup d'industries particulièrement à la fabrication des polymères, silicone et caoutchouc ...

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de la réaction de préparation du chlorométhane.

#### **Donnée :**

Le chlorométhane est un gaz incolore d'une odeur légèrement douce.

La masse molaire du chlorométhane est 50,5 g.mol<sup>-1</sup>.

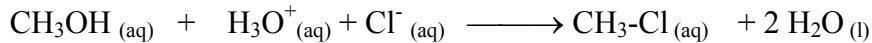
Le volume molaire gazeux aux conditions de l'expérience est 24 L.mol<sup>-1</sup>.

La zone de virage du bleu de bromothymol est :

Teinte acide	Teinte neutre	Teinte basique
Jaune	Vert	Bleu

## **1– Chloration du méthanol**

Généralement, la préparation du chlorure méthylique a lieu par action d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) sur le méthanol selon l'équation suivante :



Cette réaction est lente et totale.

À un instant  $t = 0$ , sous une hotte, on mélange 80 mL d'une solution de méthanol de concentration

$C_1 = 5 \text{ mol.L}^{-1}$  et 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

$C_2 = 3,7 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bécher contenant 20 mL d'eau distillée.

La solution obtenue est notée (S).

1.1- Démontrer que les concentrations molaires initiales des réactifs sont respectivement:

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,85 \text{ mol.L}^{-1}$$

1.2- Vérifier que l'acide chlorhydrique disparaît complètement à la fin de la réaction.

## **2– Étude expérimentale**

À différents instants  $t$ , on prélève des échantillons de 20 mL de la solution (S), on verse directement, chaque échantillon, dans un erlenmeyer contenant 150 mL d'eau froide et quelques gouttes de bleu de bromothymol.

La quantité d'acide chlorhydrique restant dans chaque prélèvement est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps (min)	0	79	158	230	316	405	510	570	632
$V_{(\text{NaOH})}$ (mL)	0	41,75	38,0	35,0	32,5	29,5	27,5	25,5	25,0
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L $^{-1}$ )	1,85		1,52	1,4	1,3	1,18	1,07	1,02	0,98

2.1- Préciser l'effet de l'eau froide sur la cinétique de cette réaction.

2.2- Préciser comment repérer l'équivalence dans ce dosage.

## **3 - Étude cinétique**

3.1- Vérifier la relation suivante:  $[\text{H}_3\text{O}^+]_t = 4 \times 10^{-2} \times V_b$ , sachant que  $[\text{H}_3\text{O}^+]_t$  est exprimée en mol.L $^{-1}$  et  $V_b$  en mL

3.2- Calculer la valeur manquante dans le tableau ci-haut.

3.3- Déterminer les vitesses moyennes de disparition  $v_1$  et  $v_2$  des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  respectivement :

3.3.1- entre  $t_1 = 0$  et  $t_2 = 158 \text{ min}$  ;

3.3.2- entre  $t_2 = 158 \text{ min}$  et  $t_3 = 316 \text{ min}$ .

3.3.3- Comparer  $v_1$  et  $v_2$ . Interpréter.

## **4- Le chlorométhane gazeux libéré**

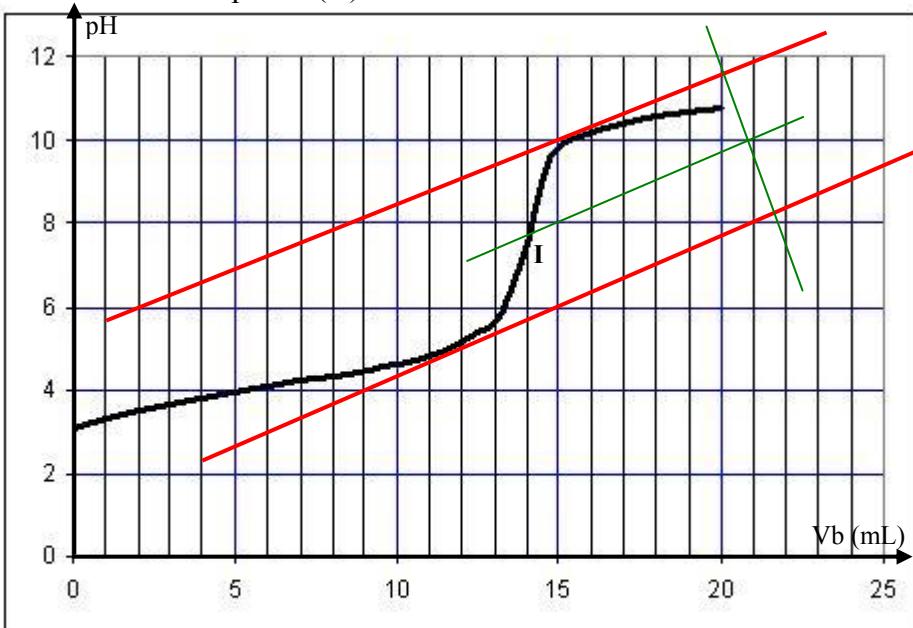
Déterminer, à  $t = 632 \text{ min}$ , le volume du chlorométhane gazeux libéré, sachant que sa solubilité dans l'eau est de  $5,325 \text{ g.L}^{-1}$  dans les conditions de l'expérience.

الدورة الإستثنائية للعام 2009	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
		مشروع معيار التصحيح

**Premier exercice (6 points)**  
**Préparation d'un ester**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>D'après la formule du composé A, on a :</p> $\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16}{\%O}$ <p>; avec % de l'oxygène est:</p> $100 - (66,67 + 11,11) = 22,22$ <p>D'où <math>x = \frac{16 \times 66,67}{12 \times 22,22} = 4</math> et <math>y = \frac{16 \times 11,11}{22,22} = 8</math>.</p>	<b>0,75</b>
1.2	<p>Les formules sont :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} ; \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3 \text{ et } \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO}$	<b>0,75</b>
1.3	<p>D'après ces deux tests : A réagit avec D.N.P.H et avec la liqueur de Fehling, on déduit que A est un aldéhyde. Ayant une chaîne non ramifiée, son nom est le butanal.</p>	<b>0,5</b>
2.1	<p>L'équation de cette réaction est :</p> $5 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + 2 \text{MnO}_4^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de X est: acide butanoïque.</p>	<b>0,75</b>
2.2	<p>L'équation de l'hydrogénéation est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ <p>Le nom de Y est: butan-1-ol.</p>	<b>0,75</b>
3.1	<p>La formule de E : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{\parallel \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3</math></p> <p>Son nom est: butanoate de butyle.</p>	<b>0,5</b>
3.2	$\begin{array}{ccccccc} & \text{X} & + & \text{Y} & \rightleftharpoons & \text{E} & + \text{H}_2\text{O} \\ \text{État initial} & n & & n & & - & - \\ \text{État d'équilibre} & n-x & & n-x & & x & x \end{array}$ <p>D'où : <math>K_c = \frac{[\text{E}] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{X}] \times [\text{Y}]} = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{(n-x)^2}{V^2}} = \frac{x^2}{(n-x)^2} = 4,0</math> ; avec <math>x = 0,4</math> mol,  on trouve pour n la valeur de 0,6 mol.</p>	<b>1</b>
3.3.1	<p>La formule du dérivé chloré : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl}</math> de nom chlorure de butanoyle.</p>	<b>0,5</b>
3.3.2	<p>La réaction est totale ; et la quantité de l'ester obtenu est égale à la quantité initiale de l'acide qui est <math>n = 0,6</math> mol.</p>	<b>0,5</b>

**Deuxième exercice (7 points)**  
**Dosage d'un comprimé de vitamine C**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1.1	Préparation de la solution : -fiole jaugée de 100mL pour préparer la solution -Pipette jaugée de 10 mL pour prélever les 10 mL	0,5
1.1.2	Dosage : -Burette de 50 mL pour verser la solution d'hydroxyde -Agitateur magnétique et son barreau pour agiter la solution -pH mètre et son électrode pour prélever le pH. -Bécher pour réaliser le dosage.	0,75
1.2	Le facteur de dilution est $f = \frac{C_1}{C_2} = 5$ . Le volume de la solution finale (fille) doit être 5 fois le volume de la solution initiale (mère). On peut utiliser l'ensemble suivant : Bécher 50, pipette 10 mL pour prélever la solution mère qu'on l'introduit dans la fiole de 50 mL.	0,50
1.3	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$	0,5
1.4	Tracé de la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ 	1
2.3	Les coordonnées du point d'équivalence déterminées par la méthode des tangentes // sont : $V_{bE} = 14,2 \text{ mL}$ et $\text{pH} = 7,8$	0,5
2.4	$\text{pK}_a = \text{pH}$ lorsque $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ . Sa valeur obtenue en considérant le pH qui correspond à la demi-équivalence, où $V_b = \frac{14,2}{2}$ et $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,2$ .	0,5
2.5	À l'équivalence les réactifs réagissent totalement et leurs quantités sont dans les proportions stoechiométriques.	1

	$C_a V_a = C_b V_{bE}$ ; $C_a = \frac{14,2 \times 0,02}{10} = 2,84 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . (volume de soude à l'équivalence 14,2 mL lecture graphe) Le nombre de moles dans un comprimé est : $2,84 \times 10^{-2} \times 0,1 = 2,84 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (dans 100 mL) Masse acide ascorbique dans un comprimé : $2,84 \times 10^{-3} \times 176 = 0,4998 \text{ g} = 500 \text{ mg}$ . Résultat conforme à l'indication du fabricant.	
3.1	La quantité de matière n est donnée par la relation $n = \frac{m}{M}$ . On tire : $n$ (acide ascorbique) $= \frac{247}{176} \times 10^{-3} = 1,40 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . $n$ (ascorbate de sodium) $= \frac{284}{198} \times 10^{-3} = 1,43 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .	0.5
3.2	Le pH est donné par la relation : $pH = pK_a + \log \frac{[\text{ion ascorbate}]}{[\text{acide ascorbique}]}$ ; avec $pK_a = 4,2$ on tire : $pH = 4,2 + \log \frac{1,43}{1,40} = 4,21$ .	0.5
3.3.1	$pH \approx 1 < pK_a - 1$ , l'acide HA prédomine dans l'estomac.	0.25
3.3.2	$\frac{[HA]}{[A^-]} = 10^{pK_a - pH} = 10^{4,2 - 1} = 10^{3,2} = 1585$ . La forme basique est négligeable et m de l'acide ascorbique total dans un comprimé est alors : $(1,40 + 1,43) \times 10^{-3} \times 176 = 498,1 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 500 \text{ mg}$	0.5

**Troisième exercice (7 points)**  
**Cinétique de la réaction de préparation du chlorure méthylique**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le mélange obtenu représente un cas de dilution, où le nombre de moles de chaque soluté est constant, ainsi $C \times V = C' \times V'$ . (Le volume total est $V = 80 + 100 + 20 = 200 \text{ mL}$ ) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = \frac{5 \times 80}{200} = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ . $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{3,7 \times 100}{200} = 1,85 \text{ mol.L}^{-1}$ .	0.75
1.2	$\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 \times V}{1} = 2 \times 200 \times 10^{-3} > \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \times V}{1} = 1,85 \times 200 \times 10^{-3}$ 0.4 > 0.37 par conséquent l'acide chlorhydrique est le réactif limitant. Comme cette réaction est totale par suite il disparaît complètement en fin de réaction.	0.75
2.1	L'effet de l'eau froide est de bloquer la réaction immédiatement en abaissant la température du système et diminuant les concentrations des réactifs qui sont deux facteurs cinétiques.	0.75
2.2	Le virage de la couleur de la solution dans le bêcher permet de repérer l'équivalence. Le virage de la couleur du jaune au vert indique l'équivalence.	0.5
3.1	Au point d'équivalence, Les réactifs sont dans les rapports stœchiométriques : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{restant dans le bêcher}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté}}$ . Par conséquent : $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE} \Rightarrow$ $C_a = \frac{0,8 \times V_{b(\text{en mL})}}{20 \text{ mL}} = 0,04 \times V_{bE(\text{en mL})}$	1

3.2	En utilisant la relation : $C_a = 0.04 \times V_{bE}$ (in ml), on cherche la valeur qui manque : 1,67 mol.L <sup>-1</sup> à t = 79 min.	0.5
3.3.1	La vitesse moyenne de la disparition du H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> est donnée par : $v(H_3O^+) = -\frac{\Delta[H_3O^+]}{\Delta t}$ $v_1 = -\frac{1,52 - 1,85}{158} = 2,1 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0.5
3.3.2	$v_2 = -\frac{1,30 - 1,52}{316 - 158} = 1,4 \times 10^{-3}$ mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	0.25
3.3.3	$v_2 < v_1$ . La vitesse moyenne de disparition des ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> diminuent au cours du temps. Cette diminution est due à la diminution de la concentration des réactifs (facteur cinétique).	0.75
4	À t = 632 min, [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] = 0,98 mol.L <sup>-1</sup> . D'après la stoechiométrie de l'équation, on a : $n(CH_3-Cl)_{\text{total obtenu}} = n(H_3O^+)_{\text{réagissant}}$ Mais $n(H_3O^+)_{\text{réagissant}} = n(H_3O^+)_0 - n(H_3O^+)_{\text{restant}} =$ $([H_3O^+]_0 - [H_3O^+]_{\text{restant}}) \times V_{\text{total}} = (1,85 - 0,98) \times 0,2 = 0,174$ mol Par conséquent : $n(CH_3-Cl)_{\text{total obtenu}} = 0,174$ mol D'après la valeur de solubilité, on a : $m(CH_3-Cl)_{\text{total dissous}} = S_{\text{g/L}} \times V = 5,325 \times 0,2 = 1,065$ g , $n(CH_3-Cl)_{\text{dissous}} = \frac{m}{M} = \frac{1,065}{50,5} = 0,021$ mol $n(CH_3-Cl)_{\text{recueilli après 632 min}} = 0,174 - 0,021 = 0,153$ mol $V(CH_3-Cl)_{\text{recueilli après 632 min}} = 0,153 \times 24 = 3,67$ L.	1.25

نورة العام 2010 الاستثنائية	امتحنات الشهادة الثانوية العامة فرع علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	ممتلكة 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 (7 points)

#### Une base faible : l'éthanamine

L'éthanamine,  $C_2H_5 NH_2$ , est un composé organique très soluble dans l'eau. Sa température d'ébullition est  $16^\circ C$ , à la pression de 1 atm.

Donnée :

- Constante des gaz parfaits:  $R = 0,08 \text{ L.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$ .

Couple acide/base	$H_3O^+/H_2O$	$C_2H_5 NH_3^+ / C_2H_5 NH_2$	$H_2O/HO^-$
$pK_a$	0	10,8	14

#### 1- Solution aqueuse de cette base

On prépare 100 mL d'une solution (S) en dissolvant, à la température de  $27^\circ C$  et à la pression de 1 atm, un volume de 24 mL d'éthanamine dans l'eau distillée.

Le pH de cette solution est 11,4.

- 1.1- Préciser l'état physique de l'éthanamine utilisé dans cette préparation.
- 1.2- Montrer que la concentration de la solution (S) est  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.3- Écrire l'équation de la réaction de l'éthanamine avec l'eau.
- 1.4- Établir la relation entre le degré de transformation  $\alpha$  de l'éthanamine dans l'eau, le pH de la solution et la concentration C. Calculer  $\alpha$ .
- 1.5- On dilue dix fois un échantillon de la solution (S). On obtient une solution (S'). Choisir, en justifiant, la valeur du pH de la solution (S') des trois valeurs suivantes : 10,4 ; 10,9 et 12,4.

#### 2- Réaction de l'éthanamine avec l'acide chlorhydrique

On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ , dans un bêcher contenant un volume  $V = 40 \text{ mL}$  de la solution (S) de concentration  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a eu lieu. Montrer qu'elle est totale.
- 2.2- Déterminer le volume,  $V_E$ , de la solution d'acide versé à l'équivalence.
- 2.3- Après l'équivalence, on continue à ajouter la solution d'acide jusqu'à ce que le volume total ajouté soit égal à 40 mL.
  - 2.3.1- Placer, sur un axe vertical de  $pK_a$ , les couples acide/base indiqués ci-haut, en mettant les acides à droite de cet axe.
  - 2.3.2- Écrire l'équation de la réaction la plus avancée.
  - 2.3.3- Déterminer le pH de la solution obtenue dans ce bêcher.

## Deuxième exercice (6 points)

### Synthèse d'un ester

On veut réaliser la synthèse d'un ester, le benzoate de benzyle, à partir de : phényleméthanol (alcool benzyllique) de formule  $C_6H_5 - CH_2OH$ , solution de dichromate de potassium, acide sulfurique concentré et chlorure de thionyle ( $SOCl_2$ ).

#### 1- Oxydation de l'alcool

On oxyde le phényleméthanol par la solution de dichromate de potassium en présence d'acide sulfurique concentré.

- 1.1- Indiquer la classe de l'alcool phényleméthanol.
- 1.2- Écrire les formules semi-développées des deux composés organiques pouvant être obtenus par cette oxydation. Donner leurs noms.
- 1.3- Écrire l'équation de cette réaction d'oxydation si le composé organique obtenu est un acide, sachant que  $Cr_2O_7^{2-}$  est réduit en  $Cr^{3+}$ .

#### 2- Synthèse du benzoate de benzyle

- Donnée : -  $M$  (benzoate de benzyle) = 212 g.mol<sup>-1</sup>.  
- On désigne par  $A$  l'acide obtenu dans l'oxydation précédente.

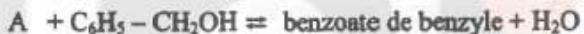
On se propose de préparer le benzoate de benzyle par deux procédés différents.

##### 2.1- Premier procédé :

On chauffe un mélange de 0,3 mol de l'acide  $A$  et 0,3 mol de phényleméthanol.

Après un certain temps, on atteint un équilibre chimique où la masse du benzoate de benzyle formé est égale à 42,4 g.

L'équation de la réaction qui a eu lieu est la suivante :



- 2.1.1- Écrire la formule semi-développée du benzoate de benzyle.
- 2.1.2- Déterminer la composition molaire du mélange obtenu à l'équilibre.

- 2.1.3- Déduire le rendement de cette réaction.

- 2.1.4- Indiquer un moyen, autre que le chauffage, pour augmenter la vitesse de cette réaction.

Préciser si ce moyen affecte le rendement de la réaction.

##### 2.2- Deuxième procédé :

On fait réagir 0,3 mol de l'acide  $A$  avec un excès de chlorure de thionyle. On obtient un composé organique  $B$ . On ajoute lentement un excès du composé  $B$  sur 0,3 mol de phényleméthanol tout en refroidissant le milieu réactionnel.

- 2.2.1- Écrire l'équation de la réaction de  $A$  avec le chlorure de thionyle.

- 2.2.2- Écrire l'équation de la réaction entre  $B$  et le phényleméthanol.

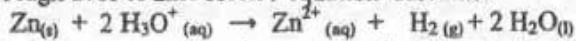
- 2.2.3- Pourquoi refroidit-on le milieu réactionnel lors de l'ajout de  $B$  sur le phényleméthanol ?

- 2.2.4- Donner deux avantages de la synthèse du benzoate de benzyle par ce procédé.

## Troisième exercice (7points)

### Action de l'acide chlorhydrique sur le zinc

L'acide chlorhydrique réagit avec le zinc selon l'équation suivante:



À la date  $t = 0$ , on introduit une masse  $m$  de grenaille de zinc pur dans un bêcher contenant un volume  $V_1 = 50$  mL d'une solution ( $S$ ) d'acide chlorhydrique de concentration  $C$ .

Un dégagement gazeux est déclenché.

Pour suivre l'évolution de cette réaction, on mesure le volume de dihydrogène  $V(H_2)$  obtenu dans les conditions où le volume molaire gazeux est  $25 \text{ L.mol}^{-1}$ .

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

t (s)	50	100	200	300	400	500	700	900	1200	....	1500	2000
$V(H_2) \text{ mL}$	25	50	85	117	142	162	195	220	240	....	250	250

Lorsque le dégagement gazeux cesse, du solide reste dans le bêcher.

### 1- Préparation de la solution (S)

La solution (S) a été préparée en diluant 25 fois une solution commerciale d'acide chlorhydrique de concentration  $C_0$ .

Choisir, en justifiant, de la liste donnée ci-après, la verrerie la plus précise pour réaliser cette préparation.

Liste du matériel disponible :

- Béchers de 50, 100, 250 mL
- Fioles jaugées de 50, 100, 250 mL
- Pipettes jaugées de 5, 10, 25 mL
- Éprouvettes graduées de 5, 10, 25 mL
- Erlenmeyers de 50, 100, 250 mL
- Entonnoir
- Verre de montre et spatule
- Propipette.

### 2- Étude préliminaire

2.1- Tirer, de l'étude expérimentale déjà décrite, la phrase qui montre que l'ion  $H_3O^+$  est le réactif limitant dans cette réaction.

2.2- Montrer que la concentration C est égale à  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déduire la concentration  $C_0$  de la solution commerciale.

### 3- Cinétique de cette réaction

3.1- Montrer, qu'à tout instant t, la concentration des ions  $H_3O^+$  en  $\text{mol.L}^{-1}$ ,  $[H_3O^+]_t$ , et le volume du gaz  $H_2$  en mL,  $V(H_2)$ , sont liés par la relation suivante :

$$[H_3O^+]_t = 0,4 - 1,6 \times 10^{-3} \times V(H_2)$$

3.2- L'application de cette relation a permis de trouver les résultats suivants :

t (s)	0	50	100	200	300	400	500	700	900	1200
$[H_3O^+]_t (\text{mol.L}^{-1})$	3,6	3,2	2,6	2,1	1,7	1,4	0,88	0,48		

Donner la valeur de la concentration  $[H_3O^+]$  à  $t = 0$  et calculer sa valeur à  $t = 1200 \text{ s}$ .

3.3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de  $[H_3O^+]_t$  en fonction du temps,  $[H_3O^+]_t = f(t)$  dans l'intervalle de temps  $[0 - 1200 \text{ s}]$ .

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 100 s en abscisses et 1cm pour  $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.

3.4- Déterminer la vitesse de disparition des ions  $H_3O^+$  à  $t = 400 \text{ s}$ .

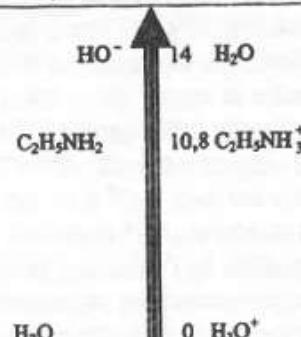
3.5- La valeur de cette vitesse est de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}$  à  $t = 0$  et  $2,4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}$  à  $t = 700 \text{ s}$ . Préciser le facteur cinétique responsable de l'évolution de cette vitesse.

3.6- On recommence la même étude expérimentale en utilisant le zinc sous forme de poudre.

Tracer, en justifiant, sur le même graphe de la question 3.3, l'allure de la courbe  $[H_3O^+]_t$  en fonction du temps.

نورة العام 2010 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الأسم: الرقم:	مصلحة في مادة الكيمياء المدة : ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le point d'ébullition de l'éthanamine est égal à $16^{\circ}\text{C} < 27^{\circ}\text{C}$ , l'éthanamine est donc à l'état gazeux à $27^{\circ}\text{C}$ .	0.5
1.2	D'après l'équation d'état des gaz parfaits : $n(\text{gaz}) = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{1 \times 24.10^{-3}}{0,08 \times 300} = 10^{-3} \text{ mol.}$ Concentration de la solution est : $C = \frac{n(\text{soluté})\text{ introduit}}{V(\text{solution})} = \frac{0,001}{0,1} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .	1
1.3	Equation de cette réaction : $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{HO}^-$	0.5
1.4	Par définition, $\alpha = \frac{n(\text{éthanamine})\text{ transformé}}{n(\text{éthanamine})\text{ initial}} = \frac{n(\text{HO}^-)\text{ formé}}{n(\text{éthanamine})\text{ initial}} = \frac{[\text{HO}^-]}{C} = \frac{10^{11,4-14}}{0,01}$ calcul de $\alpha$ , $\alpha = \frac{10^{11,4-14}}{0,01} = 0,25$ .	0.75
1.5	Étant une base faible, une dilution de dix fois diminue le pH de sa solution de moins d'une unité. Donc le pH de la solution obtenue est 10,9.	0.5
2.1	L'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ Constante de la réaction: $K_r = 1/K_a (\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10^{10,8} > 10^4$ ; cette réaction est totale.	1
2.2	À l'équivalence: $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ ajouté = $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)$ dans le bêcher ; $C_1 \times V_E = C \times V ; V_E = \frac{C \times V}{C_1} = \frac{0,01 \times 40}{0,02} = 20 \text{ mL.}$	0.75
2.3.1	L'axe de $\text{pK}_a$ : 	0.5

2.3.2	L'équation de la réaction la plus avancée est celle qui présente la valeur de $K_R$ de la plus élevée. Cette équation est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.3.3	Le pH dans le mélange sera imposé par la quantité des ions $\text{H}_3\text{O}^+$ ajouté après l'équivalence. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{(V_2 - V_E) \times C_1}{V + V_2} = \frac{(40 - 20) \times 0,02}{40 + 40} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH (mélange)} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 - \log 5 = 2,3.$	1

### Deuxième exercice (6 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Le phényleméthanol est un alcool primaire.	0.25
1.2	Les formules semi-développées possibles de A et les noms correspondant sont : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$ : phényleméthanal et $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ : acide phényleméthanoïque ou acide benzoïque.	1
1.3	L'équation de cette réaction d'oxydation est : $3 \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 3 \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} + 4 \text{Cr}^{3+} + 27 \text{H}_2\text{O}.$	0.5
2.1.1	La formule semi-développée du benzoate de benzyle est : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5.$	0.5
2.1.2	$n(\text{ester}) \text{ formé} = \frac{m(\text{ester}) \text{ exp éperimental}}{M(\text{ester})} = \frac{42,4}{212} = 0,2 \text{ mol.}$ La composition du mélange à l'équilibre est : $\begin{array}{ccccccc} \text{A} & + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH} & \rightleftharpoons & \text{benzoate de benzyle} & + \text{H}_2\text{O} \\ \text{Etat initial} & 0,3 \text{ mol} & 0,3 \text{ mol} & - & - & - \\ \text{Etat final} & 0,1 \text{ mol} & 0,1 \text{ mol} & 0,2 \text{ mol} & 0,2 \text{ mol.} & & \end{array}$	0.75
2.1.3	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ expérimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}}$ ; avec $n(\text{ester théorique}) = 0,3 \text{ mol}$ car le mélange est équimolaire. d'où $R = 0,66.$	0.5
2.1.4	Pour augmenter la vitesse de cette réaction, on utilise un catalyseur source d'ions $\text{H}^+$ comme l'acide sulfurique concentré. Il n'a pas d'effet sur le rendement de cette réaction ; son rôle est cinétique.	0.5
2.2.1	L'équation de la réaction de A avec le chlorure de thionyle : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2.$	0.5
2.2.2	L'équation d'obtention du benzoate de benzyle $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COCl} + \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$	0.5
2.2.3	On refroidit ce milieu réactionnel car la réaction est très vive et exothermique.	0.5
2.2.4	L'avantage de préparer le benzoate de benzyle par ce procédé est d'obtenir une quantité maximale d'ester, à partir des mêmes quantités initiales des réactifs, en un temps plus court.	0.5

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1	Dans une dilution, le nombre de moles n du soluté apporté ne varie pas. $n = C_0 \times V_0 = C \times V.$	1

	<p>Le facteur de dilution est alors <math>f = \frac{V}{V_0} = 25</math>, avec <math>V</math> est le volume à préparer qui est le volume de la fiole jaugée; <math>V_0</math> est le volume à prélever et représente le volume de la pipette jaugée.</p> <p>De la liste donnée, la verrerie la plus précise comporte la pipette jaugée de 10 mL, la fiole jaugée de 250 mL et un bêcher.</p>											
2.1	<p>La phrase est :</p> <p>Lorsque le dégagement gazeux cesse, du solide reste dans le bêcher.</p>	0.25										
2.2	<p>D'après le tableau, on constate que <math>V(H_2)</math> dégagé à la fin de la réaction est 250 mL.</p> <p>D'après l'équation de la réaction,</p> $n(H_3O^+)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{réagissant}} = 2 n(H_2)_{\text{formé}} =$ $2 \times \frac{V(H_2)}{V_m} = 2 \times \frac{250 \times 10^{-3}}{25} = 0,02 \text{ mol.}$ <p>Or : <math>C = \frac{n(HCl)_{\text{initial}}}{V_i} = \frac{0,02}{0,05} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>La concentration de la solution d'acide commercial est :</p> $C_0 = 25 \times 0,4 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$	1										
3.1	<p>La conservation de la matière permet d'écrire :</p> $n(H_3O^+)_{\text{restant à t}} = n(H_3O^+)_{\text{initial}} - n(H_3O^+)_{\text{réagissant à t.}}$ $= n(H_3O^+)_{\text{initial}} - 2 n(H_2)_{\text{dégagé à t}}$ <p>En divisant par le volume de la solution :</p> $[H_3O^+]_t = [H_3O^+]_0 - \frac{2 \times V(H_2)}{25 \times 50} =$ $C - \frac{2 \times V(H_2)}{V_m \times V} = 0,4 - \frac{2 \times V(H_2)}{25 \times 50} = 0,4 - 1,6 \times 10^{-3} V(H_2)$	1										
3.2	<p>La concentration <math>[H_3O^+]_0 = C = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}</math> et</p> $[H_3O^+]_{1200} = 0,4 - 1,6 \times 10^{-3} \times 240 = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.5										
3.3	<p>La courbe est :</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Time (s)</th> <th>[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>4.0</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>3.5</td> </tr> <tr> <td>0</td> <td>0.31</td> </tr> <tr> <td>400</td> <td>0.17</td> </tr> </tbody> </table>	Time (s)	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	0	4.0	0	3.5	0	0.31	400	0.17	1
Time (s)	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )											
0	4.0											
0	3.5											
0	0.31											
400	0.17											
3.4	<p>La vitesse <math>v_t = - \frac{d[H_3O^+]}{dt}</math>; elle est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe <math>[H_3O^+] = f(t)</math> au point d'abscisse <math>t = 400 \text{ s}</math> et</p> $v_{400} = - \frac{0,17 - 0,31}{400} = 3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}$	1										

3.5	On a : $v_0 > v_{400} > v_{700}$ . Ainsi, la vitesse diminue avec le temps. Cette vitesse diminue lorsque la concentration des ions $H_3O^+$ diminue. Cette concentration du réactif est le facteur cinétique responsable de cette diminution de la vitesse.	0.5
3.6	<p>L'utilisation du zinc en poudre assure une surface de contact plus grande entre le zinc et les ions <math>H_3O^+</math> ce qui rend la vitesse de la réaction plus grande. Par conséquent la concentration des ions <math>H_3O^+</math> à tout instant sera inférieure au cas où le Zn est utilisé sous forme de grenaille.</p>	0.75

**HATER**  
Quality Education

الدورة العادية 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 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)

#### Cinétique de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium

Le magnésium réagit, à la température ambiante, avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique suivant une réaction lente d'équation :



On introduit une masse de 2 g de magnésium dans un volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ . On suit l'évolution du système réactionnel au cours du temps en déterminant la quantité de matière de dihydrogène,  $n(\text{H}_2)$ , dégagé à différents instants.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

t (min)	0	2	4	6	8	10	14	18	22	26	30	34
$n(\text{H}_2) (10^{-3} \text{ mol})$	0	0,85	1,6	2,2	2,9	3,4	4,2	4,7	4,9	5,1	5,2	5,3

#### Données :

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M (\text{Mg}) = 24$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

#### 1- Étude préliminaire

Ce suivi a été réalisé en mesurant le volume du gaz dihydrogène libéré à la température de  $25^\circ\text{C}$  et sous une pression de  $9,76 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

1.1- Montrer que la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , dans le milieu réactionnel à  $t = 10 \text{ min}$ ,

est égale à  $4,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déduire le pH de ce milieu à cet instant.

1.2- Trouver le réactif limitant.

1.3- Déterminer le volume du gaz dihydrogène libéré à la fin de la réaction.

#### 2- Étude cinétique

2.1- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps :  $n(\text{H}_2) = f(t)$  dans l'intervalle de temps :  $[0 - 34 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 2 min en abscisses ;

1 cm pour  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  en ordonnées.

2.2- Déterminer la vitesse de formation du dihydrogène à l'instant  $t = 7 \text{ min}$ .

2.3- Choisir, en justifiant sans calcul, parmi les deux valeurs suivantes :  $6,2 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$  et  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol.min}^{-1}$ , celle qui correspond à la vitesse de formation de  $\text{H}_2$  à  $t = 18 \text{ min}$ .

2.4- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

2.5- On reprend la même étude expérimentale réalisée précédemment, mais à une température de 40 °C.

Tracer, en justifiant, sur le même graphe de la partie 2.1, l'allure de la courbe qui représente la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps :  $n(H_2) = g(t)$ .

## Deuxième exercice (6 points)

### Un acide carboxylique : acide éthanoïque

Les acides carboxyliques présentent une grande importance industrielle. L'acide éthanoïque est l'un des plus importants intermédiaires organiques fabriqués en grande quantité dans le monde.

**Données :**

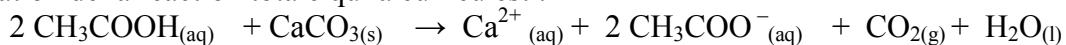
- $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .
- On néglige  $[X]$  devant  $[Y]$  si  $\frac{[Y]}{[X]} \geq 100$

#### 1- Acide éthanoïque et carbonate de calcium

On verse un volume  $V$  d'une solution d'acide éthanoïque de concentration  $C$  dans un bêcher contenant de carbonate de calcium en poudre.

Une effervescence apparaît; cette effervescence diminue avec le temps et s'arrête après quelques minutes. Le pH de la solution obtenue est égal à 5,2.

L'équation de la réaction totale qui a eu lieu est :



1.1- Dégager, de ce qui précède, comment évolue la vitesse de cette réaction au cours du temps.

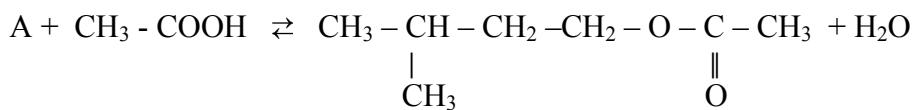
1.2- Déterminer la valeur du rapport  $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$  dans la solution à la fin de la réaction.

Déduire que le carbonate de calcium est le réactif limitant.

#### 2- Acide éthanoïque et un alcool (A)

On chauffe un mélange équimolaire d'un alcool (A) et d'acide éthanoïque.

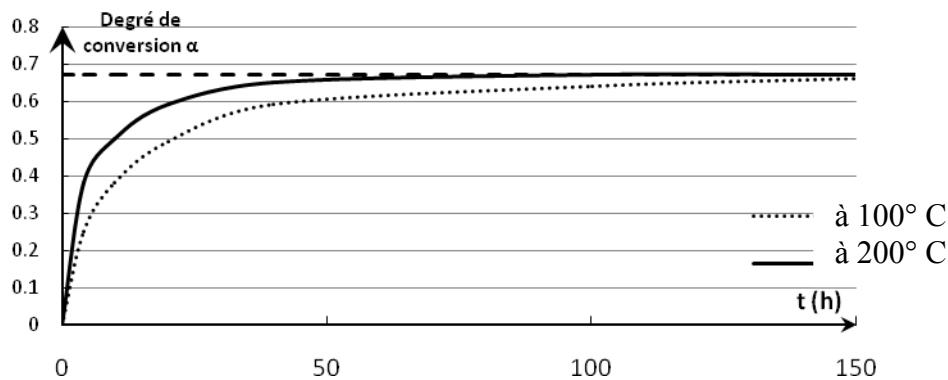
Une réaction a lieu dont l'équation est :



2.1- Donner le nom de cette réaction et celui du composé organique obtenu.

2.2- Identifier l'alcool (A).

2.3- On donne, ci-après, deux courbes représentant la variation du degré de conversion ( $\alpha$ ) de l'alcool (A), dans cette réaction, en fonction du temps à deux températures différentes, 100°C et 200 °C.



Déduire que cette réaction est : limitée, athermique et lente.

- 2.4- On chauffe le mélange précédent en présence d'un catalyseur. Indiquer l'effet de ce catalyseur sur le degré de conversion  $\alpha$ .
- 2.5- Dans le but d'avoir une valeur de  $\alpha$  proche de 1, un des deux réactifs, utilisés dans la réaction précédente, est remplacé par un autre composé organique (C).
- 2.5.1- Ecrire les formules semi-développées possibles de (C). Nommer les.
- 2.5.2- Ecrire, en choisissant une des formules possibles de (C), l'équation de la réaction correspondante.
- 2.5.3- Donner deux caractéristiques de cette réaction.

### Troisième exercice (7 points) Identification d'un couple acide/base

On dispose d'une solution S contenant un acide faible HA, sa base conjuguée  $A^-$  et des ions sodium  $Na^+$ .

On se propose de déterminer les concentrations de cet acide HA et de sa base conjuguée  $A^-$  dans cette solution S, afin de les identifier.

Pour cela, on réalise les deux dosages suivants :

#### **1- Dosage de l'acide HA**

On verse, progressivement, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bêcher contenant un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution S. Un suivi pH-métrique donne les résultats groupés dans le tableau suivant :

$V_b \text{ (mL)}$	0	1	2	3	4	4,5	5	5,2	5,5	6	7	8	9	10
pH	5,0	5,1	5,3	5,5	5,8	6,1	6,9	9,2	10,9	11,4	11,7	11,8	11,9	12,0

où  $V_b$  est le volume de la solution basique ajouté.

- 1.1- Choisir, de la liste donnée ci-après, le matériel indispensable pour réaliser ce dosage.

#### **Liste de matériel :**

- Béchers : 50, 100 et 150 mL.
- Éprouvettes graduées : 20 et 50 mL.
- Burette de 25 mL.
- pH-mètre et son électrode.
- Balance de précision.
- Erlenmeyers : 50, 100 et 150 mL.
- Pipettes jaugées : 10, 20 et 25 mL.
- Agitateur magnétique et son barreau.

1.2- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.

1.3- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe représentant la variation du pH en fonction de  $V_b$  ajouté :  $pH = f(V_b)$ .

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 1 mL en abscisses;  
1cm pour 1 unité de pH en ordonnées.

1.4- Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.

1.5- Déduire la concentration de HA,  $[HA]$ , dans la solution S.

## **2- Dosage de la base $A^-$**

On dose un autre volume  $V_2 = 20,0$  mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équivalence est atteinte pour un volume d'acide versé  $V_{aE} = 9,3$  mL.

2.1- Écrire l'équation de la réaction de ce dosage.

2.2- À partir des espèces chimiques présentes dans la solution obtenue à l'équivalence, préciser si cette solution est acide, basique ou neutre.

2.3- Déterminer la concentration des ions  $A^-$ ,  $[A^-]$ , dans la solution S.

## **3- Identification de l'acide HA et de sa base conjuguée $A^-$**

On donne les valeurs de  $pK_a$  de quelques couples acide / base :

Couple acide/base	HCOOH / $\text{HCOO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
$pK_a$	3,75	4,20	4,75

3.1- Identifier les espèces du couple HA/ $A^-$  présentes dans la solution S.

3.2- Généralement la courbe de dosage d'un acide faible par une base forte présente deux points d'inflexion. Préciser pourquoi la courbe de la question 1.3 présente un seul point d'inflexion.

الدورة العاديه للعام 2011	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	مسابقة في مادة الكيمياء المدة : ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Partie de la Q.	Corrigé	Note
<b>Premier Exercice (7 points)</b>		
1.1	<p>D'après l'équation, on a :</p> $\frac{n(H_3O^+)_{\text{réagissant}}}{2} = \frac{n(H_2)_{\text{formé}}}{1} = 3,4 \times 10^{-3} \text{ mol à } t = 10 \text{ min}$ $[H_3O^+] = \frac{CV - 2n(H_2)}{V} = \frac{0,11 \times 100 \times 10^{-3} - 2 \times 3,4 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = -\log [H_3O^+] = -\log 4,2 \times 10^{-2} = 1,37.$	1.25
1.2	<p>On a :</p> $R_{Mg} = \frac{2}{24} = 8,3 \times 10^{-2} > R_{H_3O^+} = \frac{0,11 \times 100 \times 10^{-3}}{2} = 5,5 \times 10^{-3}.$ <p><math>H_3O^+</math> est le réactif limitant</p>	0.5
1.3	<p><math>n H_2(\text{infini}) = 5,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}</math></p> <p>D'après l'équation des gaz parfaits :</p> $V(H_2) = \frac{n(H_2) \times R \times T}{P} = \frac{5,5 \cdot 10^{-3} \times 8,31 \times 298}{9,76 \cdot 10^4} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3.$	1
2.1	<p>La courbe <math>n(H_2) = f(t)</math> est :</p>	1
2.2	<p>La vitesse de formation de <math>H_2</math> à <math>t = 7 \text{ min}</math></p> $v(H_2) = \frac{dn(H_2)}{dt} = \text{pente de la tangente à la courbe } n H_2 = f(t) \text{ au point d'abscisse } t = 7 \text{ min.}$ $v_{t=7} = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{(5 - 2,8) \times 10^{-3}}{14 - 7} \approx 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}.$	1
2.3	<p>Au cours du temps la vitesse de la réaction diminue car la concentration des réactifs diminue .</p> <p>Donc, la vitesse, à <math>t = 18 \text{ min}</math>, est <math>8,0 \times 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}</math>.</p>	0.75

2.4	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles de <math>\text{H}_2</math> atteint la moitié de sa valeur maximale.</p> <p><math>n(\text{H}_2)</math> à <math>t_{1/2}</math> devient <math>\frac{5,5 \times 10^{-3}}{2} = 2,75 \times 10^{-3}</math> mol.</p> <p>d'après le graphe, à <math>t_{1/2} \approx 6,9</math> min.</p>	0.75
2.5	<p>Lorsque la réaction est réalisée à 40 °C, la vitesse de la réaction devient plus grande (la température est un facteur cinétique). A tout instant <math>t</math>, <math>n(\text{H}_2)</math> formé à 40°C est supérieure à 25°C.</p> <p>L'allure de la courbe est alors comme il est indiqué sur le graphe ci-dessus.</p>	0.75

### Deuxième exercice (6 points)

1.1-	<p>Une effervescence apparaît; cette effervescence diminue avec le temps et s'arrête après quelques minutes. Donc la vitesse de cette réaction diminue au cours du temps pour s'arrêter à la fin de la réaction.</p>	0.5
1.2-	<p>Dans la solution obtenue,</p> $\text{pH (solution)} = \text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{5,2 - 4,75} = 2,8.$ <p>On ne peut pas négliger <math>[\text{CH}_3\text{COOH}]</math> devant celle de <math>[\text{CH}_3\text{COO}^-]</math>, donc l'acide <math>\text{CH}_3\text{COOH}</math> existe à la fin de la réaction et le carbonate de calcium est le réactif limitant.</p>	0.75
2.1	<p>C'est une réaction d'estérification. Le composé organique obtenu est l'éthanoate de 3-méthylbutyle.</p>	0.5
2.2	<p>L'alcool A est :  <math>\text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}</math>, 3-méthylbutan-1-ol.</p>	0.5
2.3	<p>Le degré de conversion tend vers 0,67 à la fin de l'évolution du système : réaction limitée. Le système évolue au cours du temps : réaction lente. A des températures différentes, le système tend vers la même valeur de <math>\alpha</math> : réaction athermique.</p>	1.5
2.4	<p>La présence du catalyseur n'a pas d'effet sur <math>\alpha</math>.</p>	0.25
2.5.1	<p>Le composé C peut être :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{CH}_3 - \text{COCl}</math> ; chlorure d'éthanoyle.</li> <li>- <math>\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3</math> ; anhydride éthanoïque.</li> </ul>	1
2.5.2	<p>L'équation de la réaction est:</p> $\text{CH}_3 - \text{COCl} + \text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ $\rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 - \underset{\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\begin{array}{c}    \\ \text{O} \end{array}}{\text{C}} - \text{CH}_3$	0.5
2.5.3	<p>C'est une réaction totale et exothermique.</p>	0.5

Troisième Exercice (7 points)		
1.1	Pour réaliser ce dosage, on a besoin de : Burette graduée, bécher de 100 mL, pipette jaugée de 20 mL, un pH-mètre et son électrode et l'agitateur magnétique et son barreau..	1
1.2	L'équation de la réaction de dosage est : $AH + HO^- \rightarrow A^- + H_2O$	0.5
1.3	La courbe est :	1
1.4	D'après la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$ et $pH_E = 9,2$ .	0.5
1.5	D'après la méthode des tangentes, les coordonnées du point d'équivalence sont : $V_{bE} = 5,2 \text{ mL}$ et $pH_E = 9,2$ .	0.5
2.1	$n(HA)$ introduit dans le volume $V_1 = n(HO^-)$ ajouté à l'équivalence $[HA] \times V_1 = C_b \times V_{bE}$ $[HA] = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_1} = \frac{0,10 \times 5,2}{20} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.5
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $A^- + H_3O^+ \rightarrow AH + H_2O$ .	1
2.3	Les espèces présentes à l'équivalence sont: AH (acide faible), $Cl^-$ (ion indifférent), $Na^+$ (ion indifférent) et l'eau. AH réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.	0.5
3.1	$n(A^-)$ introduit dans le volume $V_1 = n(H_3O^+)$ ajouté à l'équivalence $[A^-] \times V_1 = C_a \times V_{aE}$ $[A^-] = \frac{C_a \times V_{aE}}{V_1} = \frac{0,10 \times 9,3}{20} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	1
3.2	$pK_a(HA/A^-) = pH(\text{solution S}) - \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 5 - \log \frac{4,65 \cdot 10^{-2}}{2,6 \cdot 10^{-2}} \sim 4,75$ . En comparant avec les valeurs de $pK_a$ données, le couple est $CH_3COOH / CH_3COO^-$ . Donc HA est l'acide éthanoïque et $A^-$ est l'ion éthanoate.	0.5

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

#### 1- Formules structurales de quelques dérivés d'acides

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



(A)

(B)

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.

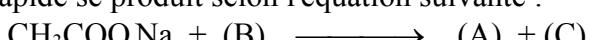
#### 2- Préparation du composé (A)

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 bêcher sec contenant un excès d'éthanoate de sodium solide  $\text{CH}_3\text{COO Na}$ .

Une réaction rapide se produit selon l'équation suivante :



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

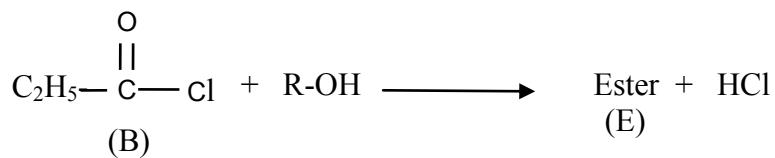
2.1- Ecrire la formule du composé (C).

2.2- Déterminer le pourcentage du composé (B) qui a réagi.

2.3- Cette réaction doit être réalisée dans un bêcher 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 déshydrogénération 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  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{N}) = 14$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5$ .

#### **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  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.s^{-1}$ . 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  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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 ( $\text{HCO}_3^-$ ). Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  introduits dans l'aquarium vont réagir avec ces ions selon l'équation suivante :  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_2(aq), \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O(l)}$

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.



الدورة الإستثنائية للعام 2011	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة وعلوم الحياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

### Premier exercice (6 points)(S.G)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	- Le nom de (A) : anhydride éthanoïque propanoïque Le nom de (B) : chlorure de propanoyle	0.5
1.2	L'équation de la réaction est :  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{COOH} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{SO}_2$	0.5
2.1	la formule du composé (C) est NaCl.	0.25
2.2	<p><math>n(\text{B}) \text{ réagissant} = n(\text{A}) \text{ formé} = \frac{m(\text{A}) \text{ formé}}{M(\text{A})} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}</math></p> $n(\text{B}) \text{ initial} = \frac{m(\text{B}) \text{ initial}}{M(\text{B})} = \frac{\text{Volume}(\text{B}) \times \rho(\text{B})}{M} = \frac{7 \times 1.065}{92,5}$ $= \frac{7,455}{92,5} = 0,08 \text{ mol.}$ <p>. % de (B) liquide qui a réagi = <math>\frac{n(\text{B}) \text{ réagissant}}{n(\text{B}) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,06}{0,08} \times 100 = 75 \%</math></p>	1
2.3	La réaction devrait être réalisée dans un milieu parfaitement sec pour éviter l'hydrolyse du chlorure d'acyle	0.5
3.1	<p>D'après la stœchiométrie : <math>n(\text{ester}) \text{ formé} = n(\text{B}) \text{ initial} = 0,05 \text{ mol.}</math></p> <p>Par conséquent, <math>M(\text{Ester}) = \frac{m(\text{E})}{n(\text{E})} = \frac{5,8}{0,05} = 116 \text{ g. mol}^{-1}</math></p>	0.5
3.2	<p>D'après la loi de conservation de masses :</p> $M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}) + M(\text{D}) = M(\text{ester}) + M(\text{HCl})$ $M(\text{D}) = (116 + 36,5) - 92,5 = 60 \text{ g. mol}^{-1}$ <p>L'alcool (D : R-OH) de formule <math>\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}</math></p> $M(\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{OH}) = 14x + 18 = 60 \Rightarrow x = 3$ <p>Par conséquent la formule moléculaire de l'alcool (D) est <math>\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}</math>.</p>	0,75
3.3.1	<p>Le composé (M) est un carbonyle : un aldéhyde ou une cétone puisqu'elle donne un précipité jaune avec la 2,4- DNPH.</p> <p>Mais puisque le composé carbonylé a donné un précipité rouge brique avec la liqueur de Fehling, (M) est un aldéhyde</p> <p>En conséquence l'alcool (D) est primaire, puisqu'il a produit un aldéhyde par déshydrogénération.</p>	0.5
3.3.2	<p>Les formules structurales :</p> <p>Composé (D) : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}</math> , propan-1-ol.</p> <p>Composé (M) : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}</math> ; propanal</p> <p>Composé (E) : <math>\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3</math> ; propanoate de propyle.</p>	1.5

### Premier exercice (6 points)(S.V)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	- Le nom de (A) : anhydride éthanoïque propanoïque Le nom de (B) : chlorure de propanoyle Le nom de (C) : N,N-diéthylpropanamide.	0.75
1.2	L'équation de la réaction est : $C_2H_5 - COCl + (C_2H_5)_2 - NH \longrightarrow (C) + HCl$	0.5
2.1	la formule du composé (F) est NaCl.	0.25
2.2	$n(B) \text{ réagissant} = n(A) \text{ formé} = \frac{m(A) \text{ formé}}{M(A)} = \frac{6,9}{116} = 0,06 \text{ mol.}$ $n(B) \text{ initial} = \frac{m(B) \text{ initial}}{M(B)} = \frac{\text{Volume}(B) \times \rho(B)}{M} = \frac{7 \times 1.065}{92,5}$ $= \frac{7,455}{92,5} = 0,08 \text{ mol.}$ $\% \text{ de (B) liquide qui a réagi} = \frac{n(B) \text{ réagissant}}{n(B) \text{ initial}} \times 100 = \frac{0,06}{0,08} \times 100 = 75 \%$	1
2.3	La réaction devrait être réalisée dans un milieu sec pour éviter l'hydrolyse du chlorure d'acyle (B).	0.25
3.1	La formule générale de (E) est $C_nH_{2n}O_2$ , car il provient d'un dérivé d'acide saturé et d'un monoalcool saturé. $M(E) = 14n + 32 = 130$ ; $n = 7$ . la formule moléculaire de (E) est $C_7H_{14}O_2$ .	0.5
3.2	D'après la loi de conservation de la matière : $n(\text{atomes de C}) \text{ dans l'alcool (D)} =$ $n(\text{atomes de C}) \text{ dans (E)} - n(\text{atomes de C}) \text{ dans (B)} = 7-3 = 4$ . la formule moléculaire de (D) est $C_4H_9OH$ (alcool saturé)	0,75
3.3	Les formules possibles : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$ ; $CH_3 - CH_2 - CHO - CH_3$ $CH_3 - CH - CH_2OH$ ; $CH_3 - C - (CH_3)_2$ <span style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <span style="text-align: center;"> <math>CH_3</math>  <math> </math> </span> <span style="text-align: center;"> <math>OH</math> </span> </span>	1
3.4	Le nom de cet alcool est : butan-2-ol.	0.25
3.5	L'ester (E) est : $CH_3 - CH_2 - C = O - CH - CH_2 - CH_3$ ; <span style="display: flex; align-items: center; margin-left: 20px;"> <math>O</math> <span style="margin: 0 10px;"></span> <math>CH_3</math> </span> c'est le propanoate de 1-méthylpropyle.	0.75

### Deuxième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	$\text{À } t_\infty n(N_2) \text{ formé} = n(C_6H_5N_2Cl) \text{ initial} = C_0 \cdot V_0 = 0,08 \cdot 35 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$ $V(N_2)_\infty = \frac{n(N_2) \cdot R \cdot T}{P} = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \times 0,082(273+17)}{1} = 66,6 \cdot 10^{-3} \text{ L.}$	1.25

1.2	n est le nombre de mole de $C_6H_5N_2Cl$ qui a réagi à la date t soit $n(C_6H_5N_2Cl)$ restant = $(n_{\text{initial}} - n_{\text{réagissant}}) = n_{\text{initial}} - n(N_2)$ formé ou $n(N_2)$ formé = $V(N_2) \cdot P/R \cdot T$ . d'où $[C_6H_5N_2Cl]_t = C_0 - V(N_2) \cdot 1 / 0,082 \cdot 290 \cdot 35 \cdot 10^{-3} = 0,08 - 1,2 \cdot V(N_2)$	1.5
2.1	Tracé de la courbe $[C_6H_5N_2Cl] = f(t)$ :	1
2.2	Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la date à laquelle la moitié du nombre de mole initial de $C_6H_5N_2Cl$ a réagi. A $t_{1/2}$ , $[C_6H_5N_2Cl]_{t_{1/2}} = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . À partir du graphe on tire $t_{1/2} = 465 \text{ s}$ .	1
2.3	À la date $t_{1/2}$ on a : $V(N_2) = V(N_2)_\infty / 2 = 33,3 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ .	0.5
2.4	La vitesse instantanée de disparition du chlorure de benzène diazonium est $v = -d[C_6H_5N_2Cl]/dt$ . Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisses $t = 150 \text{ s}$ . $v_{150} = -\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = -\frac{(0 - 7,6) \times 10^{-2}}{870} = 8,7 \times 10^{-5} \text{ mol/L.s.}$	1
2.5	La diminution de vitesse entre $t$ et $t_{1/2}$ est expliquée par la diminution de la concentration du réactif au cours du temps. Cette concentration est un facteur cinétique.	0.75

### Troisième exercice (7 points)

Prtie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	dans une dilution n(soluté apporté ne change pas : $C_0 \cdot V_0 = C_a \cdot V$ ; d'où $V/V_0 = C_0/C_a = 50$ . volume à prélever est $V_0 = 1000/50 = 20 \text{ mL}$ . On prélève à l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL le volume $V_0$ de la solution commerciale ; on verse ce prélèvement dans une fiole jaugée de 1 L, remplie partiellement par de l'eau distillée. On agite. On ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et la renverse plusieurs fois pour homogénéiser.	1.5

<b>1.2</b>	L'équation de la réaction entre un acide et une base forts est : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	<b>0.5</b>
<b>1.3</b>	les espèces présentes à l'équivalence sont : $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ et $\text{H}_2\text{O}$ . $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$ sont des ions indifférents. Le pH à l'équivalence sera celui de l'eau pure à $25^\circ\text{C}$ ; $\text{pH} = 7$ .	<b>1</b>
<b>1.4</b>	À l'équivalence, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans 20 mL de $S_a$ = $n(\text{HO}^-)$ dans $V_{bE}$ . $C_a \times V_a = C_b \times V_{bE}$ et $C_a = \frac{4 \times 10^{-2} \times 25}{20} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	<b>1</b>
<b>1.5</b>	La solution $S_a$ est obtenue par dilution 50 fois la solution commerciale $S$ , on tire que $C = 50 C_a = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .	<b>0.5</b>
<b>2.1</b>	En négligeant la variation du volume on tire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{initial}}}{v(\text{solution})} = \frac{20 \times 2,5 \times 10^{-3}}{100} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 5,0 \times 10^{-4} = 3,3$ .	<b>0.75</b>
<b>2.2.1</b>	La constante de la réaction est :  $K_r = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-7}} = 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6$ . $K_r > 10^4$ ; donc cette réaction est totale.	<b>1.25</b>
<b>2.2.2</b>	En fait, $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ introduit dans l'aquarium n'est pas conservé. Les ions $\text{H}_3\text{O}^+$ réagissent totalement avec les ions $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$ dans un volume constant ; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ diminue.  Le pH du milieu est supérieur à 3,3 et sera égal à $\text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]}$ avec $\frac{[\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} < 1$ . Le pH atteint une valeur proche de 6 (comme l'indication du mode d'emploi).	<b>0.5</b>

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)**  
**Identification d'un composé organique**

On dispose d'un composé organique (A) de formule brute  $C_xH_yO$  à chaîne carbonée saturée et non cyclique. Le but de cet exercice est de reconnaître la famille chimique du composé (A) afin de l'identifier.

### **1- Identification de la famille chimique de (A)**

1.1- Citer quatre familles chimiques organiques possibles que peut représenter le composé (A).

1.2- Dans le but d'identifier la famille chimique de (A), on effectue les deux tests suivants :

#### Premier test

On réalise l'oxydation ménagée d'un échantillon de (A). On obtient un composé organique (B) qui, dissous dans l'eau, donne une solution de pH nettement inférieur à 7.

#### Deuxième test

On ajoute à un autre échantillon de (A) quelques gouttes de 2,4- D.N.P.H. Un précipité jaune- orangé apparaît.

1.2.1- Montrer que le composé organique (B) est un acide carboxylique.

1.2.2- Déduire, de ces deux tests, la famille chimique de A.

### **2- Identification du composé (A)**

#### **Données :**

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

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 - 4,4
Phénolphthaleïne	8,2 - 10

Dans le but, d'identifier le composé (A), on procède de la façon suivante :

- On prépare une solution (S) en dissolvant 1,41 g de l'acide (B) dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume  $V = 250 \text{ mL}$ .
- On dose un volume  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume de base ajoutée pour atteindre l'équivalence est  $V_{bE} = 15,2 \text{ mL}$ .

- 2.1- Choisir, du matériel donné ci-après, celui nécessaire à la réalisation de ce dosage :  
Bécher de 100 mL, éprouvette graduée de 20 mL, burette graduée de 25 mL, agitateur magnétique, pH-mètre et pipette jaugée de 20 mL.
- 2.2- Ecrire l'équation de la réaction de dosage, en représentant l'acide par la formule R – COOH.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux indicateurs colorés donnés ci-avant, celui qui est convenable pour repérer la fin du dosage.
- 2.4- Déterminer la concentration de la solution (S) en acide (B).
- 2.5- Montrer que la masse molaire de (B) est proche de 74 g.mol<sup>-1</sup>.
- 2.6- Déduire la formule moléculaire de (B).
- 2.7- Identifier le composé (A).

**Deuxième exercice (6 points)**  
**Cinétique d'une réaction d'estérification**

On se propose d'étudier la cinétique de formation d'un ester, à odeur de banane, à partir d'un mélange de 0,20 mol d'acide éthanoïque et 0,20 mol de 3-méthylbutan-1-ol, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.

Par une méthode appropriée, on a déterminé la quantité formée de cet ester, n(ester), au cours du temps. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	2	5	10	15	20	30	45	60
n(ester) (10 <sup>-2</sup> mol)	4,2	7,4	10,0	11,2	12,0	12,7	13,2	13,4

### 1- Etude de la réaction d'estérification

L'acide éthanoïque et le 3-méthylbutan-1-ol réagissent selon l'équation générale:



La constante associée à cet équilibre homogène est  $K_C = 4,12$ .

- 1.1- Ecrire la formule semi-développée de l'acide éthanoïque, de 3-méthylbutan-1-ol et de l'ester formé.  
Nommer cet ester.
- 1.2- Montrer, à partir de la valeur de la constante  $K_C$ , que le mélange réactionnel atteint l'état d'équilibre à  $t = 60$  min.
- 1.3- Vérifier si la réaction d'estérification s'arrête à  $t = 60$  min.

### 2- Etude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité d'ester formé au cours du temps :  
 $n(\text{ester}) = f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 60 min].  
Prendre les échelles suivantes: 1cm pour 5 min en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol en ordonnées.
- 2.2- Déterminer la vitesse de formation de cet ester à  $t = 15$  min.
- 2.3- On reprend cette étude cinétique dans les mêmes conditions expérimentales mais sans utiliser le catalyseur. Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation :  $n(\text{ester}) = g(t)$ . Justifier.
- 2.4- Pour rendre la réaction de la préparation de cet ester plus rapide et totale, on utilise à la place de l'acide éthanoïque un composé (G). Ecrire les formules semi-développées possibles de (G).

### Troisième exercice (7 points)

#### Réactions acido-basiques

On dispose de deux flacons contenant chacun une des deux solutions basiques suivantes :

- $S_1$  : solution d'hydroxyde de potassium ( $K^+ + OH^-$ ) de concentration molaire  $C_1$ .
- $S_2$  : solution d'ammoniac  $NH_3$  de concentration molaire  $C_2$ .

Les deux solutions  $S_1$  et  $S_2$  ont la même valeur de pH qui est 10,6.

**Données :**

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .
- La réaction de l'ammoniac avec l'eau est limitée.
- $NH_4Cl$  est un composé ionique très soluble dans l'eau.
- $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{\%(\text{en mol})\ NH_3}{\%(\text{en mol})\ NH_4^+}$$
.

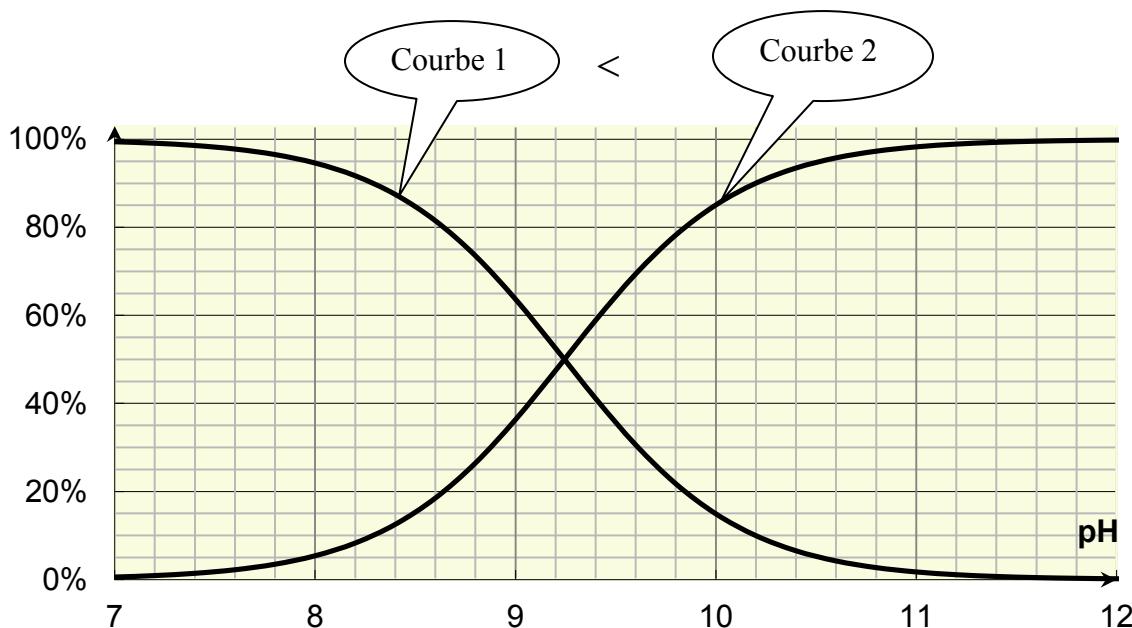
#### 1- Base forte et base faible

- 1.1- Calculer la concentration  $C_1$ .
- 1.2- Comparer, en justifiant,  $C_1$  et  $C_2$ .

#### 2- Détermination du $pK_a$ du couple $NH_4^+ / NH_3$

Une solution (S) d'ammoniac, de concentration  $C = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , est préparée en dissolvant du gaz ammoniac dans l'eau distillée.

- 2.1- Ecrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac et l'eau.
- 2.2- Déterminer la somme des concentrations de l'ammoniac,  $[NH_3]$ , et des ions ammonium,  $[NH_4^+]$ , dans la solution préparée.
- 2.3- On dissout dans un échantillon de cette solution quelques cristaux de chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ , sans variation du volume de cet échantillon.  
Préciser la variation du pH lors de cette dissolution.
- 2.4- Le graphe, ci-après, représente la variation des pourcentages (en mol) des espèces acide et basique du couple  $NH_4^+ / NH_3$  dans la solution (S) en fonction du pH.



2.4.1- Identifier les deux courbes 1 et 2.

2.4.2- Déterminer, à partir du graphe, le  $pK_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

2.5 - Il est possible de préparer une solution tampon de pH égal au  $pK_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  en mélangeant deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous.

Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
Ammoniac	Hydroxyde de potassium	Acide chlorhydrique	Acide chlorhydrique
$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_1 = 400 \text{ mL}$	$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_2 = 200 \text{ mL}$	$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_3 = 400 \text{ mL}$	$C = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $V_4 = 200 \text{ mL}$

2.5.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du mélange de ces deux solutions.

2.5.2- Déterminer la constante,  $K_R$ , de cette réaction et déduire qu'elle est totale.

2.5.3- Préciser les deux solutions à mélanger pour préparer cette solution tampon.



**Premier exercice (7 points)**  
**Identification d'un composé organique**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Les quatre familles organiques sont : Alcools, éthers, aldéhydes et cétones.	1
1.2.1	La solution aqueuse de (B) a un pH < 7, donc (B) est un acide.	0.25
1.2.2	Du premier test, on déduit que le composé (A) peut être : alcool primaire ou un aldéhyde. Du second test, on déduit que (A) est un aldéhyde ou une cétone. Donc, le composé (A) est un aldéhyde.	0.75
2.1	Le matériel utilisé est : bêcher 100 mL, burette graduée de 25 mL, agitateur magnétique et pipette jaugée de 20 mL.	1
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $R\ COOH + OH^- \rightarrow R\ COO^- + H_2O$	0.5
2.3	Le milieu obtenu à l'équivalence est basique (c'est une réaction entre un acide faible et une base forte). Dans ce cas, on utilise la phénolphthaleine comme indicateur de fin de dosage car sa zone de virage se trouve dans le domaine basique.	0.5
2.4	A l'équivalence : $n(HO^-)$ ajouté = $n(B)$ apporté dans $V_a$ ; $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$ . D'où la concentration de la solution (S) est $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{0,10 \cdot 15,2}{20} = 7,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.75
2.5	$n(B)$ dans $V = C_a \cdot V = 0,076 \times 250 \cdot 10^{-3} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . Masse molaire de (B) = $\frac{m(B)}{n(B)} = \frac{1,41}{0,019} = 74,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .	0.75
2.6	La formule générale de (B) est $C_nH_{2n}O_2$ car il dérive de l'oxydation ménagée d'un aldéhyde saturé et non cyclique. D'où $14n + 32 = 74,2$ et $n = 3$ . Donc la formule moléculaire de (B) est $C_3H_6O_2$ .	0.75
2.7	La molécule de (A) donne par oxydation ménagée l'acide (B), donc (A) est le propanal de formule $CH_3 - CH_2 - CHO$	0.75

**Deuxième exercice (6 points)**  
**Cinétique d'estérification**

Partie de la Q.	Corrigé	Note																														
1.1	<p>Acide éthanoïque : <math>\text{CH}_3 - \text{COOH}</math></p> <p>3-méthyl butan-1-ol: <math>\text{CH}_3 - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}</math></p> <p>Ester formé : <math>\text{CH}_3 - \underset{\substack{   \\ \text{O}}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{CH}} - \text{CH}_3</math></p> <p>Le nom de cet ester est : éthanoate de 3-méthylbutyle.</p>	1																														
1.2	<p>A <math>t = 60</math> min, si <math>n_e = 0,134</math> mol et d'après l'équation de la réaction on a :</p> <p><math>n(\text{eau}) = 0,134</math> mol et <math>n(\text{acide}) \text{ restant} = n(\text{alcool}) \text{ restant} = 0,066</math> mol.</p> <p>A <math>t = 60</math> min, le quotient de la réaction est :</p> $Q = \frac{[\text{ester}].[\text{eau}]}{[\text{acide}].[\text{alcool}]} = \frac{n_e \cdot n(\text{eau})}{n(\text{acide}) \cdot n(\text{alcool})} = \frac{(0,134)^2}{(0,066)^2} = 4,12$ <p>Comme <math>Q = K_C</math>, le mélange réactionnel est en état d'équilibre.</p>	1																														
1.3	<p>A l'état d'équilibre, l'évolution du système s'arrête mais la réaction d'estérification et celle d'hydrolyse continuent d'une façon simultanée (l'équilibre est dynamique).</p>	0.5																														
2.1	<p>La courbe est :</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Time (t, min)</th> <th>Curve A (<math>n_e \times 10^{-2}</math> mol)</th> <th>Curve B (<math>n_e \times 10^{-2}</math> mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>8.2</td> <td>8.2</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>10.5</td> <td>11.5</td> </tr> <tr> <td>10</td> <td>12.0</td> <td>12.5</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>12.5</td> <td>13.2</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>13.0</td> <td>13.2</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>13.5</td> <td>13.5</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>14.0</td> <td>13.5</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>14.5</td> <td>13.5</td> </tr> <tr> <td>60</td> <td>15.0</td> <td>13.5</td> </tr> </tbody> </table>	Time (t, min)	Curve A ( $n_e \times 10^{-2}$ mol)	Curve B ( $n_e \times 10^{-2}$ mol)	0	8.2	8.2	5	10.5	11.5	10	12.0	12.5	15	12.5	13.2	20	13.0	13.2	30	13.5	13.5	40	14.0	13.5	50	14.5	13.5	60	15.0	13.5	1
Time (t, min)	Curve A ( $n_e \times 10^{-2}$ mol)	Curve B ( $n_e \times 10^{-2}$ mol)																														
0	8.2	8.2																														
5	10.5	11.5																														
10	12.0	12.5																														
15	12.5	13.2																														
20	13.0	13.2																														
30	13.5	13.5																														
40	14.0	13.5																														
50	14.5	13.5																														
60	15.0	13.5																														
2.2	<p>Par définition : <math>v_f</math> (ester) = <math>\frac{dn_e}{dt}</math> à <math>t</math></p> <p><math>\frac{dn_e}{dt}</math> est la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse <math>t = 15</math> min.</p> <p>On considère 2 points de cette tangente :</p> <p>A (15 min ; <math>11,2 \cdot 10^{-2}</math> mol) et B (0min ; <math>8,2 \cdot 10^{-2}</math> mol).</p>	1																														

	D'où $v_f$ (ester) = $\frac{(11,2 - 8,2) \cdot 10^{-2}}{15 - 0} = 2 \cdot 10^{-3}$ mol.min $^{-1}$ .	
2.3	<p>Le catalyseur est un facteur cinétique. Son absence diminue la vitesse de formation de l'ester. A tout instant <math>t</math>, <math>n_e</math> (sans catalyseur) &lt; <math>n_e</math> (avec catalyseur).</p> <p>L'allure de la courbe sera :</p>	1
2.4	Les formules semi-développées possibles de (G) sont : $\text{CH}_3 - \text{COCl}$ et $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$ .	0.5

### Troisième exercice (7 points)

#### Réactions acido-basiques

Partie de la Q.	Corrigé	Note												
1.1	KOH est une base forte ; $\text{pH} = 14 + \log C_1$ et $C_1 = 10^{\text{pH}-14} = 10^{10,6-14} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$	0.5												
1.2	Les deux solutions ont le même pH : $C_1 = [\text{HO}^-]$ provenant de la solution d'ammoniac. La réaction entre l'ammoniac et l'eau est limitée : $C_2 > [\text{HO}^-]$ provenant de la solution d'ammoniac. Donc, $C_2 > C_1$	0.75												
2.1	L'équation de cette réaction est : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{NH}_4^+$	0.5												
2.2	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{NH}_4^+$ <table style="margin-left: 100px;"> <tr> <td>Etat initial</td> <td><math>C</math></td> <td>solvant</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>en mol.L<math>^{-1}</math></td> </tr> <tr> <td>Solution obtenue</td> <td><math>C - x</math></td> <td>solvant</td> <td><math>x</math></td> <td><math>x</math></td> <td>en mol.L<math>^{-1}</math></td> </tr> </table> <p>D'où <math>[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C - x + x = 5,0 \cdot 10^{-3}</math> mol.L<math>^{-1}</math>.</p>	Etat initial	$C$	solvant	-	-	en mol.L $^{-1}$	Solution obtenue	$C - x$	solvant	$x$	$x$	en mol.L $^{-1}$	0.75
Etat initial	$C$	solvant	-	-	en mol.L $^{-1}$									
Solution obtenue	$C - x$	solvant	$x$	$x$	en mol.L $^{-1}$									
2.3	En ajoutant du solide $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $n(\text{NH}_4^+)$ augmente et l'équilibre se déplace dans le sens inverse (principe de Le Chatelier); $n(\text{OH}^-)$ diminue dans un volume de solution constant et $[\text{OH}^-]$ diminue. Par conséquent pH de la solution diminue.	0.75												

2.4.1	Courbe 1 : % diminue avec l'augmentation du pH donc : %NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> en fonction du pH. Courbe 2 : % augmente avec l'augmentation du pH donc : %NH <sub>3</sub> en fonction du pH.	0.75
2.4.2	$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = pH(\text{solution}) + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = pH(\text{solution}) + \log \frac{\%NH_3}{\%NH_4^+}$ Or au point de rencontre des deux courbes : % NH <sub>3</sub> = % NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = pH(\text{solution})$ en ce point= 9,25.	0.75
2.5.1	L'équation de cette réaction est : (solution 1 + ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) $NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$	0.5
2.5.2	Constante de cette réaction : $K_r = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3].[H_3O^+]} = \frac{1}{K_a(NH_4^+ / NH_3)} = 10^{9,25} = 1,8 \cdot 10^9.$ $K_r > 10^4$ , donc cette réaction est totale.	0.75
2.5.3	Pour préparer cette solution il faut choisir un mélange où H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> est le réactif limitant de telle façon que n(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) initial soit la moitié de n(NH <sub>3</sub> ) initial. Cette condition n'est réalisée que dans le mélange des deux solutions 1 et 4 car $C.V_1 = 2 C.V_4$	1

دورة العام 2012 الإستثنائية	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 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) Solution d'ammoniac

L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un gaz très soluble dans l'eau. Il est très utilisé dans l'industrie chimique. L'objectif de cet exercice est d'étudier certaines caractéristiques d'une solution d'ammoniac et d'en préparer une solution tampon.

#### Données :

- Cette étude est effectuée à 25 °C.
- Volume molaire gazeux :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .
- 

Couple acide / base	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
$\text{pK}_a$	0	9,2	14

#### 1- Détermination du degré de conversion de l'ammoniac dans l'eau

Le pH d'une solution d'ammoniac (S), de concentration inconnue  $C_b$ , est égal à 10,6.

- 1.1- Identifier le caractère acido-basique de  $\text{NH}_3$  dans l'eau.
- 1.2- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- 1.3- Donner l'expression de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction. Calculer sa valeur.
- 1.4- Montrer que la concentration de la solution (S) en ammoniac est  $C_b = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . (On néglige  $[\text{HO}^-]$  devant  $C_b$ ).
- 1.5- Déterminer le degré de conversion de l'ammoniac dans l'eau.
- 1.6- Calculer le volume du gaz  $\text{NH}_3$  nécessaire pour préparer 1 L de la solution (S).

#### 2- Préparation d'une solution tampon

On mélange un volume  $V_1$  de la solution (S) et un volume  $V_2$  d'une solution de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_a = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient 200 mL d'une solution tampon de  $\text{pH} = 9,0$ .

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction prédominante (ayant la valeur de  $K_R$  la plus élevée).
- 2.2- Montrer que  $V_1$  est égal à 55 mL.

2.3- À la solution tampon obtenue, on ajoute  $5,0 \times 10^{-4}$  mol de HCl (acide fort) sans variation appréciable du volume.

2.3.1- Écrire l'équation de la réaction totale qui a eu lieu.

2.3.2- Déterminer le pH de la solution résultante.

## Deuxième exercice (6 points) Identification d'un composé organique

Le but de cet exercice est d'identifier un composé organique liquide A de nature inconnue.

### Données :

- Masse volumique de A :  $\mu = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M_H = 1$  ;  $M_C = 12$  ;  $M_O = 16$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5$ .

### **1- Identification de la famille chimique de A**

Pour identifier A, on réalise quelques tests dont on note les résultats suivants:

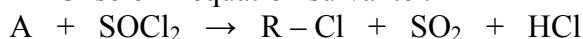
- une solution aqueuse de A ne conduit pratiquement pas le courant électrique ;
- A réagit avec le métal sodium en produisant un dégagement de dihydrogène ;
- la déshydrogénération catalytique de A conduit à un composé organique B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.

1.1- Identifier la famille chimique de A en se basant sur le résultat de chacun de ces trois tests.

1.2- Donner la formule moléculaire de A, à n atomes de carbone, sachant que sa chaîne carbonée est saturée et non cyclique.

### **2- Détermination de la formule moléculaire de A**

Un volume de 9,1 mL de A réagit avec un excès de  $\text{SOCl}_2$  pour donner une masse de 9,2 g d'un composé organique R – Cl selon l'équation suivante :



2.1- Montrer que la formule moléculaire de A est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .

2.2- Écrire les formules semi-développées possibles de A.

### **3- Identification de A**

Le composé organique B donne un précipité rouge brique lorsqu'il est chauffé avec la liqueur de Fehling.

3.1- Vérifier si ce test permet d'identifier A.

3.2- Donner le nom de A, sachant que sa chaîne carbonée n'est pas ramifiée.

3.3- Écrire les équations des réactions suivantes, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques :

- action de A sur le métal sodium ;
- déshydrogénération catalytique de A ;
- déshydratation intramoléculaire de A.

### **Troisième exercice (7 points)**

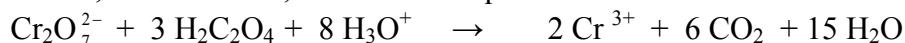
Dans le but de réaliser deux suivis cinétiques, on dispose des solutions suivantes :

- solution S<sub>1</sub> d'acide oxalique H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de concentration C<sub>1</sub> = 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
  - solution S<sub>2</sub> de bichromate de potassium (2K<sup>+</sup> + Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)
  - solution S<sub>3</sub> de permanganate de potassium (K<sup>+</sup> + MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) de concentration C<sub>3</sub> = 2,0 × 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>
  - acide sulfurique concentré.

## **1- Oxydation de l'acide oxalique par les ions bichromate**

À une température constante, on mélange un volume  $V_1$  de la solution  $S_1$ , un volume  $V_2$  de la solution  $S_2$  et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Une réaction, lente et totale, a lieu dont l'équation est la suivante :



Par une méthode appropriée, on suit la variation de la concentration des ions bichromate en fonction du temps. On en déduit la variation de la concentration des ions  $\text{Cr}^{3+}$  formés.

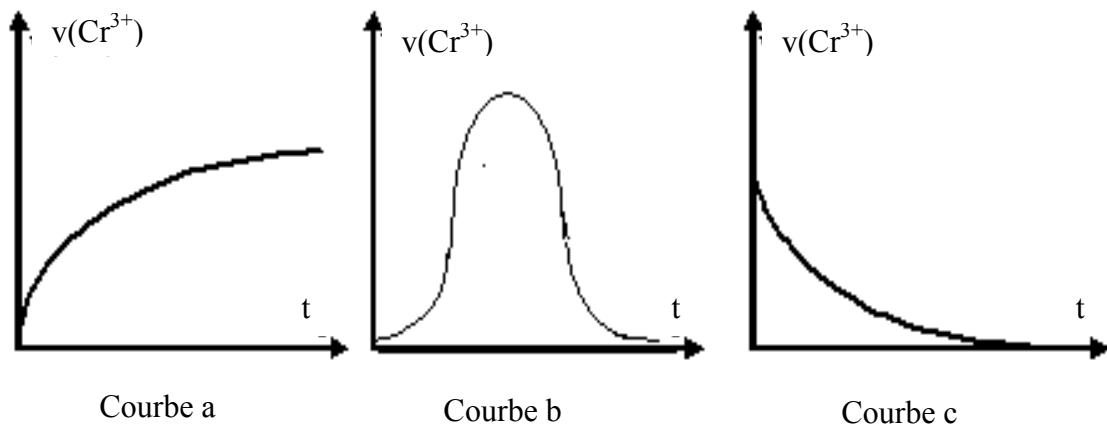
Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (s)	10	20	40	60	100	140	180	240	300
[Cr <sup>3+</sup> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	1,2	2,2	4,0	5,5	7,5	9,1	10,3	11,5	12,2

- 1.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Cr<sup>3+</sup> en fonction du temps, [Cr<sup>3+</sup>] = f(t) dans l'intervalle de temps : [0 – 300 s]. Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 20 s en abscisses et 1cm pour 1,0×10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ordonnées.

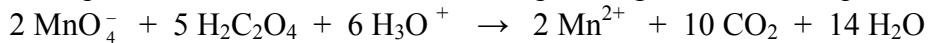
1.2- Déterminer la vitesse de formation des ions Cr<sup>3+</sup> à t = 100 s. Déduire la vitesse de la réaction à cet instant.

1.3- L'une des trois courbes données ci-après représente la variation de la vitesse de formation des ions Cr<sup>3+</sup> en fonction du temps, v(Cr<sup>3+</sup>) = g(t). Choisir, en justifiant, la courbe correcte.



## **2- Oxydation de l'acide oxalique par les ions permanganate**

L'acide oxalique réduit, en milieu acide, les ions permanganate selon l'équation :



où  $\text{MnO}_4^-$  est la seule espèce colorée dans ce milieu réactionnel.

On introduit, dans un bécher, un volume  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution  $S_1$ , 200 mL d'eau distillée et 5 mL d'acide sulfurique concentré (en excès).

On y ajoute 2 mL de la solution  $S_3$ ; le mélange réactionnel est décoloré au bout de 210 s.

On répète 6 fois l'ajout de 2 mL de la solution  $S_3$  et on note à chaque fois la durée nécessaire à la décoloration du milieu réactionnel.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Numéro de l'ajout	1	2	3	4	5	6	7
Durée (s)	210	90	60	55	47	40	34

- 2.1- Interpréter la décoloration du milieu réactionnel après chaque ajout.
- 2.2- Déterminer le volume minimal de la solution  $S_3$  qu'il faut ajouter, pour que la coloration due aux ions permanganate persiste définitivement.
- 2.3- En se basant sur les résultats du tableau ci-haut :
  - 2.3.1- Préciser comment varie la vitesse de disparition des ions permanganate d'un ajout à un autre.
  - 2.3.2- Interpréter la variation de cette vitesse dans cette étude cinétique. Donner, alors, le nom du phénomène chimique mis en évidence.

دورة 2012 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع ا : علوم الحياة والعلوم العامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم: الرقم:	مسابقة في مادة الكيمياء المدة: ساعتان	مشروع معيار التصحيح

### Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) a un caractère basique car sa dissolution dans l'eau conduit à un milieu dont le pH = 10,6 > 7.	<b>0.5</b>
1.2	L'équation de sa réaction avec l'eau est : $\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$	<b>0.5</b>
1.3	La constante associée à l'équation de cette réaction est : $K_R = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ Sa valeur est : $\frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$ $K_R = 1,58 \times 10^{-5}$ .	<b>0.75</b>
1.4	- Cherchons $C_b$ : $10^{-4,8} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{C_b - [\text{HO}^-]} = \frac{(10^{-3,4})^2}{C_b - 10^{-3,4}}$ $C_b = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .	<b>0.5</b>
1.5	Le coefficient de dissociation $\alpha$ est donné par : $\alpha = \frac{n(\text{NH}_3) \text{ dissocié}}{n(\text{NH}_3) \text{ apporté}} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_b} = \frac{[\text{HO}^-]}{C_b} = \frac{10^{pH-14}}{C} = \frac{1,0 \times 10^{-3,4}}{1,0 \times 10^{-2}}$ . $\alpha = 10^{-1,4} = 0,04$ .	<b>0.75</b>
1.6	Le volume du gaz ammoniac : $V = n \times V_m = C_b \times V_{(S)} \times V_m = 0,01 \times 1 \times 24 = 0,24 \text{ L}$ .	<b>0.5</b>
2.1	L'équation de la réaction prépondérante qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte introduits dans la solution est : $\text{NH}_3 \text{(aq)} + \text{NH}_{4(aq)}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{NH}_3 \text{(aq)}$	<b>0.5</b>
2.2	Les quantités initiales de $\text{NH}_3$ et $\text{NH}_4^+$ se conservent dans la solution obtenue. $pH = pK_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ permet de chercher les valeurs des deux volumes. $9 = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ ; $\log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = -0,2$ et $\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 0,63$ . $\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} = \frac{V_1 \times 10^{-2}}{V_2 \times 6 \times 10^{-3}} = 0,63$ avec $V_1 + V_2 = 200 \text{ mL}$ . D'où $V_1 = 55 \text{ mL}$ .	<b>1</b>
2.3.1	L'équation de la réaction est : $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{NH}_3 \text{(aq)} \rightarrow \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{H}_2\text{O(l)}$	<b>0.5</b>

2.3.2	$\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+ + \text{NH}_3\text{(aq)} \rightarrow \text{NH}_{4(aq)}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">Etat initial( en mol)</td><td style="width: 25%; text-align: center;"><math>5.10^{-4}</math></td><td style="width: 25%; text-align: center;"><math>5,5.10^{-4}</math></td><td style="width: 25%; text-align: center;"><math>8,7.10^{-4}</math></td><td style="width: 25%;">solvant</td></tr> <tr> <td>Solution résultante</td><td style="text-align: center;">-</td><td style="text-align: center;"><math>5.10^{-5}</math></td><td style="text-align: center;"><math>13,7.10^{-4}</math></td><td style="text-align: center;">solvant</td></tr> </table> $\text{pH} = 9,20 + \log \frac{\frac{5 \times 10^{-5}}{V(\text{mélange})}}{\frac{13,7 \times 10^{-4}}{V(\text{mélange})}} = 7,76.$	Etat initial( en mol)	$5.10^{-4}$	$5,5.10^{-4}$	$8,7.10^{-4}$	solvant	Solution résultante	-	$5.10^{-5}$	$13,7.10^{-4}$	solvant	1.5
Etat initial( en mol)	$5.10^{-4}$	$5,5.10^{-4}$	$8,7.10^{-4}$	solvant								
Solution résultante	-	$5.10^{-5}$	$13,7.10^{-4}$	solvant								

### Deuxième exercice (6 points) (S.V)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1	A : acide éthanoïque ; B : butan-2-ol et C : acide 2-aminoéthanoïque.	0.75
2	B est le composé chiral car il contient un carbone asymétrique ( le carbone 2 de la chaîne carbonée).	0.5
3.1	<p>L'équation de la réaction entre A et B est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{O}}} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Le nom de l'ester est : éthanoate de 1-méthylpropyle.</p>	1
3.2	<p>% de A estérifié =</p> $\frac{n(\text{A})\text{estérifié}}{n(\text{A})\text{initial}} \times 100 = \frac{n(\text{A})\text{initial} - n(\text{A})\text{restant}}{n(\text{A})\text{initial}} \times 100 = \frac{0,2 - 0,08}{0,2} \times 100 = 60\%.$	0.75
4.1	<p>L'équation de cette réaction :</p> $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{CO}_2^- + \text{NH}_4^+$ <p>Le nom du composé D est l'éthanoate d'ammonium</p>	0.75
4.2	C'est une réaction acido-basique car il y a un échange de proton entre l'acide du couple $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3 - \text{CO}_2^-$ et la base du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .	0.5
4.3	<p>L'amide formé est <math>\text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{NH}_2</math> ; c'est l'éthanamide.</p>	0.5
5.1	Le nombre de dipeptides obtenus dans cette réaction est quatre.	0.5
5.2	<p>La formule semi-développée est :</p> $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \boxed{\begin{array}{c} \text{C} - \text{NH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}} - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$	0.75

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	$[Cr^{3+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$	Corrigé	Note
1.1	<p>Detailed description: The graph plots the concentration of Cr<sup>3+</sup> against time. The y-axis has major grid lines every 2 units, with labels at 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, and 14. The x-axis has major grid lines every 50 units, with labels at 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, and 350. A smooth curve starts at the origin (0,0) and passes through approximately (50, 4.8), (100, 7.6), (150, 10.4), (200, 12.0), and (300, 12.8). Two straight lines are drawn: one tangent to the curve at point A (0, 3.2) with a positive slope, and another straight line passing through points A (0, 3.2) and B (200, 12.0).</p>		1
1.2	<p>Par définition : <math>v(Cr^{3+}) = \frac{d[Cr^{3+}]}{dt}</math> à <math>t = 100 \text{ s}</math>.</p> <p>Graphiquement, cette vitesse représente la pente de la tangente à la courbe <math>[Cr^{3+}] = f(t)</math> au point d'abscisse <math>t = 100 \text{ s}</math>.</p> <p>On considère sur cette tangente deux points A et B dont les coordonnées sont les suivantes : A (0 ; <math>3,2 \times 10^{-3}</math>) et B (200 ; <math>12,0 \times 10^{-3}</math>).</p> $v(Cr^{3+}) = \frac{12,0 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-3}}{200 - 0} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ <p>D'après l'équation de la réaction, on peut écrire :</p> $v(\text{réaction})_{t=100} = \frac{v(Cr^{3+})}{2} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$		1.5
1.3	<p>D'après la courbe <math>v(Cr^{3+})</math> est maximale à <math>t = 0</math>, et diminue avec le temps.</p> <p>Comme la réaction est totale, cette vitesse s'annule à la fin de la réaction.</p> <p>Donc, la courbe correspondante est la courbe c.</p>		1
2.1	<p>La disparition de la coloration est due à la disparition des ions permanganate ajouté. <math>MnO_4^-</math> est le réactif limitant.</p>		0.5
2.2	<p>Le volume minimal qu'on doit ajouter doit être au moins égal à un volume <math>V_3</math> tel que : <math>\frac{n(MnO_4^-) \text{ ajouté}}{2} = \frac{n(H_2C_2O_4) \text{ initial}}{5}</math> ou <math>\frac{C_3 \times V_3}{2} = \frac{C_1 \times V_1}{5}</math> ;</p> <p>D'où <math>V_3 = \frac{2 \times C_1 \times V_1}{5 \times C_3} = \frac{2 \times 0,1 \times 10}{5 \times 0,02} = 20 \text{ mL}</math>.</p>		1.25
2.3.1	<p>Dans chaque ajout, <math>n(MnO_4^-)</math> est le même et la durée de disparition de la couleur de ces ions diminue chaque fois, donc la vitesse de disparition de ces ions augmente.</p>		1

2.3.2	L'augmentation de cette vitesse est due à l'ion $Mn^{2+}$ qui joue le rôle de catalyseur dans cette étude et qui est un produit de la réaction (sa concentration augmente d'un ajout à un autre). Le nom de ce phénomène est l'autocatalyse.	0.75
-------	---	------

## Deuxième exercice (6 points) (S.G)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>Le résultat du premier test montre que la solution aqueuse de A ne contient pas d'ions.</p> <p>Le résultat du deuxième test montre que A peut être soit un alcool, soit un acide, car les alcools et les acides réagissent avec le sodium pour donner le dihydrogène. Or, il n'est pas un acide car il n'a pas donné d'ions dans l'eau, donc c'est un alcool.</p> <p>Le résultat du troisième test montre que A peut être un alcool primaire ou secondaire car, par déshydrogénération, il a donné un composé carbonylé qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH.</p>	1.5
1.2	La chaîne carbonée de A est saturée et non cyclique ; sa formule moléculaire est donc de la forme $C_nH_{2n+1}OH$ .	0.5
2.1	<p>D'après l'équation :</p> $C_nH_{2n+1}OH + SOCl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + SO_2 + HCl$ <p>on a : n (A) initial = n (<math>C_nH_{2n+1}Cl</math>) formé;</p> $\frac{\mu \times V}{M(A)} = \frac{m(RCl)}{M(RCl)} .$ <p>Avec : <math>M(A) = 14n + 18 \text{ g.mol}^{-1}</math> ;  <math>M(RCl) = 14n + 36,5 \text{ g.mol}^{-1}</math> ; <math>\mu = 0,81 \text{ g.mL}^{-1}</math> ; <math>V = 9,1 \text{ mL}</math> et  <math>m(RCl) = 9,2 \text{ g}</math>.      On tire <math>n = 4</math>, la formule moléculaire de A est <math>C_4H_9OH</math> (<math>C_4H_{10}O</math>)</p>	1
2.2	Les formules semi-développées possibles de A sont : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ ; $CH_3 - CH_2 - CHO - CH_3$ et $CH_3 - CH - CH_2 - OH$ $\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}$	0.75
3.1	Le composé B est un aldéhyde car il a réagi avec la liqueur de Fehling, il provient de la déshydrogénération d'un alcool primaire. Ce test ne permet pas donc d'identifier A, car il y a deux alcools primaires.	0.5
3.2	La chaîne carbonée de A n'est pas ramifiée, il est donc le butan-1-ol.	0.25
3.3	<p>Les équations sont :</p> <p>Réaction avec le sodium</p> $2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH + 2 Na \rightarrow 2 CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - ONa + H_2$ <p>Déshydrogénération :</p> $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - CHO + H_2$ <p>Déshydratation intramoléculaire :</p> $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + H_2O$	1.5

الاسم :  
الرقم :مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة : ساعتان

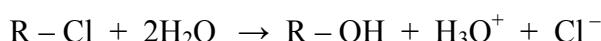
الجمعة 28 حزيران 2013

**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 (6 points)**  
**Cinétique d'une réaction d'hydrolyse**

Un chlorure d'alkyle, R – Cl, réagit sur l'eau pour donner l'alcool 2-méthylpropan-2-ol, suivant une réaction lente et totale dont l'équation est la suivante :



On prépare un mélange en dissolvant 9,2 mmol de chlorure d'alkyle R – Cl dans 3 mL d'acétone.

A l'instant  $t = 0$ , on verse ce mélange dans un bêcher contenant 50 mL d'eau distillée.

Le suivi cinétique, assuré par une méthode convenable, permet de dresser un tableau représentant la quantité de R – OH formé à des dates différentes de l'évolution du système réactionnel.

t (min)	2	5	10	15	20	30	40	50
n(R-OH) mmol	1,6	3,3	5,3	6,6	7,4	8,4	8,8	8,9

(Dans ce mélange, l'acétone joue le rôle d'un solvant et l'eau est en large excès).

**Donnée :** Le composé R – Cl est très soluble dans un mélange eau – acétone.

### 1- Etude préliminaire

1.1- L'acétone utilisée, de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , appartient à la famille des cétones.

Ecrire la formule semi-développée de ce composé et donner son nom systématique.

1.2- Préciser la classe de l'alcool formé dans la réaction d'hydrolyse de R – Cl.

1.3- Ecrire les formules semi-développées des alcools isomères de cet alcool.

### 2- Suivi cinétique

2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité de R – OH formé en fonction du temps :

$n(\text{R} - \text{OH}) = f(t)$  dans l'intervalle de temps : [0 – 50 min]. Prendre les échelles suivantes :

1 cm pour 5 min en abscisses et 1 cm pour 1,0 mmol en ordonnées.

2.2- Déterminer la vitesse de formation de R – OH à  $t = 15$  min.

2.3- Comparer la vitesse de formation initiale de R – OH à celle trouvée à  $t = 15$  min.

2.4- Déterminer le temps de demi-réaction.

2.5- On reprend le même suivi réalisé ci-haut, mais avec une seule modification :

Le mélange (R – Cl + acétone) contient 5,0 mmol de R – Cl.

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la nouvelle variation de la quantité de R – OH en fonction du temps :  $n(\text{R} - \text{OH}) = g(t)$ . Justifier.

## Deuxième exercice (7 points)

### L'acide méthanoïque

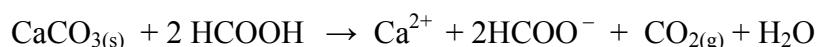
L'acide méthanoïque de formule HCOOH est un acide faible qui se présente sous forme d'un liquide incolore à odeur désagréable. Il est utilisé comme détartrant, dans la synthèse de quelques esters...

#### 1- Acide méthanoïque et le tartre

**Données :**

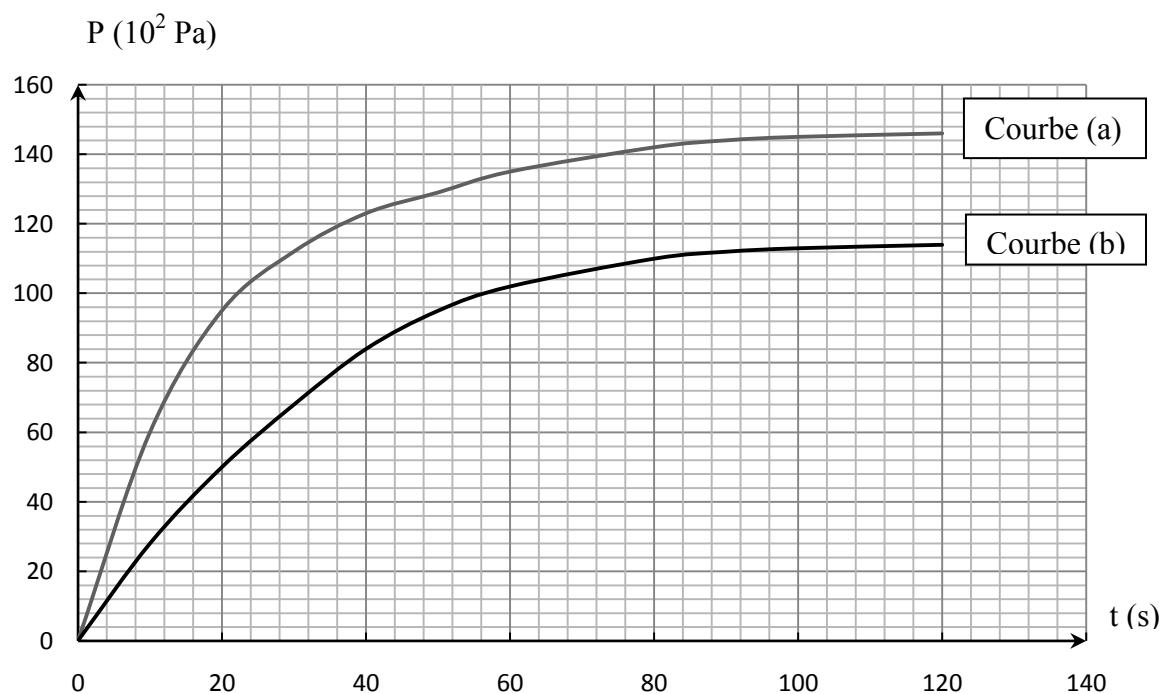
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;
- Le gaz  $\text{CO}_2$  est supposé parfait ;
- $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Le tartre est essentiellement constitué d'un dépôt solide de carbonate de calcium. Lors d'un ajout d'une solution d'acide méthanoïque, on aura une réaction dont l'équation est :

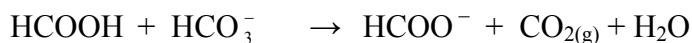
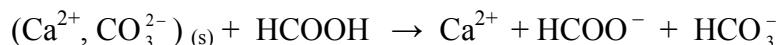


On verse un excès d'une solution d'acide méthanoïque dans un ballon contenant une masse  $m = 245 \text{ mg}$  de carbonate de calcium. Par une méthode appropriée, on mesure la pression  $P$  du gaz  $\text{CO}_2$  produit par cette réaction dans un volume  $V = 500 \text{ mL}$  et à une température constante de  $25^\circ\text{C}$ .

L'évolution de cette pression  $P$  au cours du temps est représentée par l'une des deux courbes (a) ou (b) suivantes :



1.1- L'équation, déjà donnée, est le bilan de deux réactions dont les équations sont :



1.1.1- Tirer des équations de ces deux réactions les couples acide-base mis en jeu.

1.1.2- Ecrire la formule de l'espèce amphotère (ampholyte) figurant dans ces couples.

1.1.3- Nommer la base conjuguée de l'acide méthanoïque.

1.2- Choisir, en justifiant, du graphe précédent la courbe correspondante à l'évolution de la pression P en fonction du temps.

## 2- Préparation d'un ester

### Données :

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  : M (HCOOH) = 46 ; M (butan-1-ol) = 74 et M(ester) = 102 ;

- Masse volumique du butan-1-ol :  $\mu = 0,8 \text{ g.mL}^{-1}$ .

On chauffe un mélange de 30 g d'acide méthanoïque et un volume  $V = 38 \text{ mL}$  de butan-1-ol.

Après un certain temps, on arrête le chauffage et on dose la quantité d'acide restant. Le résultat du dosage donne une quantité d'acide restant égale à 0,40 mol.

2.1- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques. Nommer l'ester obtenu.

2.2- Choisir des termes suivants ceux qui sont convenables pour caractériser cette réaction :  
athermique, endothermique, totale, lente et rapide.

2.3- Vérifier si le mélange initial des réactifs est stœchiométrique.

2.4- Déterminer le rendement de cette réaction.

2.5- On réalise les trois mélanges suivants :

Mélange	Rendement de la réaction à l'équilibre
Mélange 1 : 0,2 mol d'acide méthanoïque + 0,2 mol de butan-1-ol	$R_1$
Mélange 2 : 0,2 mol d'acide méthanoïque + 0,2 mol de butan-1-ol + quelques gouttes d'acide sulfurique concentré	$R_2$
Mélange 3 : 0,4 mol d'acide méthanoïque + 0,4 mol de butan-1-ol	$R_3$

Comparer  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ . Justifier.

### Troisième exercice (7 points) Acide faible et base forte

On dispose, au laboratoire, de deux solutions aqueuses :

- Une solution ( $S_1$ ) d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration molaire  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- Une solution ( $S_2$ ) d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le but de cet exercice est de déterminer le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  et d'étudier la réaction entre un acide faible et une base forte.

#### **Donnée :**

Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ .

#### **Matériel disponible**

- Fioles jaugées : 100, 200 et 500 mL
- Agitateur magnétique et son barreau
- Béchers : 100, 200 et 500 mL
- Pipettes jaugées : 5, 10 et 20 mL
- Burettes graduées : 25 et 50 mL
- Eprouvettes graduées : 50, 100 et 250 mL

#### **1- Détermination du $pK_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$**

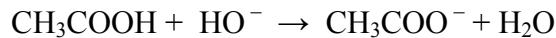
La solution ( $S_1$ ) a été préparée en diluant une solution ( $S_0$ ) de concentration initiale  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH de la solution ( $S_1$ ) diluée donne une valeur de 3,55.

- 1.1- Choisir, en justifiant, de la liste ci-dessus, la verrerie indispensable à la préparation de la solution ( $S_1$ ).
- 1.2- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.
- 1.3- Montrer que le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  est égal à 4,78.

#### **2- Etude de la réaction entre un acide faible et une base forte**

On ajoute, progressivement, la solution acide ( $S_1$ ) dans un bécher contenant un volume  $V_2 = 20,0 \text{ mL}$  de la solution basique ( $S_2$ ) en présence de quelques gouttes d'un indicateur coloré convenable.

L'équation de la réaction qui a lieu est la suivante :



- 2.1- Justifier que cette réaction est totale.
- 2.2- Déterminer le volume  $V_E$  de la solution acide qu'il faut ajouter pour atteindre l'équivalence.
- 2.3- Choisir, en justifiant, des deux indicateurs suivants celui qui est convenable pour repérer l'équivalence.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Rouge de méthyle	Rouge	4,2	Jaune
Phénolphtaléine	Incolore	8,2	10 rose violacé

- 2.4- Indiquer la variation de la couleur du mélange à l'équivalence.
- 2.5- On considère le cas où le volume  $V_1$  de la solution d'acide ajouté est inférieur à  $V_E$ .
  - 2.5.1- Préciser le réactif limitant.
  - 2.5.2- Etablir la relation liant le pH du mélange à  $C_1$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_E$
- 2.6- Déterminer le volume d'acide qu'il faut ajouter pour avoir un pH du mélange égal au  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ .



**Premier exercice ( 6 points)**  
**Cinétique d'une réaction d'hydrolyse**

Question	Réponse	Note																		
1.1	La formule semi-développée de ce composé est : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ; son nom systématique est : propanone.	0.5																		
1.2	C'est un alcool tertiaire car le carbone fonctionnel est lié à 3 atomes de carbone.	0.5																		
1.3	Les formules semi-développées : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ; $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ ; $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	0.75																		
2.1	<p>La courbe est :</p> <p><math>n(\text{R-OH}) \text{ mmol}</math></p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(R-OH) mmol</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>5</td><td>4.8</td></tr> <tr><td>10</td><td>6.4</td></tr> <tr><td>15</td><td>6.6</td></tr> <tr><td>20</td><td>7.2</td></tr> <tr><td>30</td><td>8.2</td></tr> <tr><td>40</td><td>8.6</td></tr> <tr><td>50</td><td>8.6</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(R-OH) mmol	0	0	5	4.8	10	6.4	15	6.6	20	7.2	30	8.2	40	8.6	50	8.6	1
t (min)	n(R-OH) mmol																			
0	0																			
5	4.8																			
10	6.4																			
15	6.6																			
20	7.2																			
30	8.2																			
40	8.6																			
50	8.6																			
2.2	<p>La vitesse de formation de <math>\text{R-OH}</math> est: <math>v = \frac{d n (\text{ROH})}{dt}</math> à <math>t</math>.</p> <p>Elle est égale au coefficient directeur de la pente de la tangente à la courbe au point d'abscisse 15 min.</p> <p>On choisit sur cette tangente deux points A et B ; A (0 ; 3,6) et B (15 ; 6,6).</p> <p>D'où, <math>v = \frac{6,6 - 3,6}{15 - 0} = 0,2 \text{ mmol} \cdot \text{min}^{-1}</math>.</p>	1																		

2.3	La vitesse initiale est plus grande que la vitesse à t = 15 min.	0.25																					
2.4	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la quantité formé de ROH atteint la moitié de sa valeur maximale.</p> $n(\text{ROH}) \text{ formé à } t_{1/2} = \frac{n(\text{ROH}) \text{ max}}{2} = \frac{n(\text{RCl}) \text{ initial}}{2} = \frac{9,2}{2} = 4,6 \text{ mmol.}$ <p>D'après le graphe, <math>t_{1/2} = 8 \text{ min}</math></p>	1																					
2.5	<p>Dans ce cas, la concentration du réactif R – Cl diminue et la vitesse de formation de ROH diminue. ([RCl] est un facteur cinétique).</p> <p>A tout instant t, <math>n(\text{ROH}) \text{ formé dans le 2}^{\text{ème}} \text{ cas} &lt; n(\text{ROH}) \text{ formé dans le 1}^{\text{er}} \text{ cas ; avec } n(\text{ROH}) \text{ formé ne dépasse pas la valeur 5 mmol.}</math></p> <p>D'où l'allure de la courbe est la suivante :</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(R-OH) mmol (Case 1, Blue)</th> <th>n(R-OH) mmol (Case 2, Red)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>5.5</td><td>2.0</td></tr> <tr><td>20</td><td>7.5</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>30</td><td>8.5</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>40</td><td>8.8</td><td>4.5</td></tr> <tr><td>50</td><td>9.0</td><td>4.8</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(R-OH) mmol (Case 1, Blue)	n(R-OH) mmol (Case 2, Red)	0	0	0	10	5.5	2.0	20	7.5	3.0	30	8.5	4.0	40	8.8	4.5	50	9.0	4.8	1
t (min)	n(R-OH) mmol (Case 1, Blue)	n(R-OH) mmol (Case 2, Red)																					
0	0	0																					
10	5.5	2.0																					
20	7.5	3.0																					
30	8.5	4.0																					
40	8.8	4.5																					
50	9.0	4.8																					

### Deuxième exercice (7points) L'acide méthanoïque

Question	Réponse	Note
1.1.1	Les couples sont: HCOOH / HCOO <sup>-</sup> ; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> et CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O / HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.75
1.1.2	L'espèce amphotère est : HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.25
1.1.3	Le nom de cette base est : ion méthanoate.	0.25
1.2	$n(\text{CO}_2) \text{ formé à la fin} = n(\text{CaCO}_3) \text{ initial} = \frac{m(\text{CaCO}_3) \text{ initial}}{M(\text{CaCO}_3)} = \frac{0,245}{100} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ <p>D'après l'équation des gaz parfaits,</p> $P(\text{CO}_2) \text{ à la fin} = \frac{n(\text{CO}_2) \text{ formé} \times R \times T}{V} = \frac{2,45 \cdot 10^{-3} \times 8,3 \times 298}{500 \cdot 10^{-6}} = 121,19 \cdot 10^2 \text{ Pa}$	1.25

	D'après le graphe, on remarque que la courbe (a) a dépassé cette valeur de la pression tandis que l'évolution de la pression dans la courbe (b) s'arrête avant cette valeur. Donc, la courbe (b) est convenable pour cette étude.	
2.1	L'équation de cette réaction est : $\text{HCOOH} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Le nom de l'ester est: méthanoate de butyle.	1
2.2	Cette réaction est athermique et lente.	0.5
2.3	$R_{\text{acide}} = n(\text{acide}) \text{ initial} / 1 = \frac{m(\text{acide}) \text{ initiale}}{M(\text{acide})} = \frac{30}{46} = 0,65;$ $R_{\text{alcool}} = n(\text{alcool}) \text{ initial} / 1 = \frac{m(\text{alcool}) \text{ initiale}}{M(\text{alcool})} = \frac{\mu(\text{alcool}) \times V(\text{alcool})}{M(\text{alcool})} = \frac{38 \times 0,8}{74} = 0,41.$ Le mélange n'est pas stoechiométrique car : $R_{\text{acide}} \neq R_{\text{alcool}}$ .	1
2.4	Rendement de cette réaction : $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$ avec $n_1 = n(\text{acide}) \text{ initial} - n(\text{acide restant}) = 0,65 - 0,40 = 0,25 \text{ mol}$ et $n_2 = n(\text{réactif}) \text{ limitant} = 0,41 \text{ mol}.$ D'où $R = 0,61$ soit un rendement de 61 % .	1
2.5	$R_1 = R_2$ car l'acide sulfurique joue le rôle d'un catalyseur (rôle cinétique) et n'a pas d'effet sur le rendement de la réaction. $R_1 = R_3$ car le mélange initial des deux réactifs est équimolaire dans les deux mélanges.	1

**Troisième exercice (7 points)**  
**Acide faible et base forte**

Question	Réponse	Note
1.1	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne varie pas : $C_o \cdot V_o = C_1 \cdot V$ avec $V_o$ est le volume à prélever de la solution initiale et $V$ est le volume à préparer. D'où $\frac{V}{V_o} = \frac{C_o}{C_1} = \frac{0,5}{5.10^{-3}} = 100$ ; il faut choisir une pipette jaugée de 5 mL et une fiole jaugée de 500 mL ( et un bêcher pour y mettre l'échantillon de la solution $S_o$ )	1
1.2	L'équation de cette réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0.5
1.3	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ Solution obtenue $C_1 - x$ excès $x$ Avec $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,55} = 2,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ La constante d'acidité $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_1 - x} = \frac{(2,8.10^{-4})^2}{5.10^{-3} - 2,8.10^{-4}} = 1,66.10^{-5}$ D'où $\text{p}K_a = -\log K_a = 4,78$ .	1
2.1	Constante de cette réaction : $K_r = 10^{pK_e - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 10^{14 - 4,78} > 10^4$ ; donc cette réaction est totale.	0.75

2.2	A l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ ajouté = $n(\text{HO}^-)$ initial dans le bécher $C_1 \cdot V_E = C_2 \cdot V_2 ; V_E = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = \frac{6 \cdot 10^{-3} \cdot 20}{5 \cdot 10^{-3}} = 24 \text{ mL}$ .	0.75
2.3	A l'équivalence, le milieu est basique (présence de $\text{Na}^+$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_2\text{O}$ ). l'indicateur convenable est la phénolphthaléine car sa zone de virage se trouve dans le domaine basique.	0.5
2.4	A l'équivalence, le mélange passe du rose violacé à l'incolore.	0.5
2.5.1	Comme $V_1 < V_E$ , le réactif limitant est le réactif ajouté ; c'est l'acide éthanoïque.	0.5
2.5.2	Le pH du mélange est imposé par la base la plus forte : ion $\text{OH}^-$ $[\text{OH}^-] = \frac{n(\text{HO}^-) \text{ initial} - n(\text{HO}^-) \text{ réagissant}}{V_1 + V_2} = \frac{n(\text{HO}^-) \text{ initial} - n(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ ajouté}}{V_1 + V_2}$ Avec $n(\text{HO}^-)$ initial = $C_2 \cdot V_2 = C_1 \cdot V_E$ . D'où $\text{pH} = 14 + \log \frac{C_1(V_E - V_1)}{V_1 + V_2}$	0.75
2.6	Pour avoir un pH égal au $\text{pK}_a$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ , il faut que : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ . $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{HO}^- & \rightarrow & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} \\ \text{Etat initial} & & C_1 \cdot V(\text{ajouté}) & & C_2 \cdot V_2 & - & \text{solvant} \\ \text{Solution obtenue} & & C_1 \cdot V(\text{ajouté}) - C_2 \cdot V_2 & 0 & C_2 \cdot V_2 & & \end{array}$ D'où : $C_1 \cdot V(\text{ajouté}) - C_2 \cdot V_2 = C_2 \cdot V_2$ et $V(\text{ajouté}) = 2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1} = 48 \text{ mL}$ .	0.75

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 (7 points)**  
**Dosage d'un produit ménager**

Sur l'étiquette d'un flacon contenant un produit ménager liquide utilisé pour déboucher les canalisations, on trouve, entre autres, l'indication suivante : 20 % en masse d'hydroxyde de sodium. Le but de cet exercice est de vérifier la valeur du pourcentage massique indiquée ci-haut.

**Données :**

- Masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{NaOH}) = 40$ .

Couple acide/base	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
$\text{pK}_a$	0	4,8	14

### **1- Etude préliminaire**

Dans le but de déterminer le pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans ce produit ménager, on réalise les deux étapes préliminaires suivantes :

- Première étape : On pèse 100 mL de ce produit ménager ; on trouve une masse de 120 g.
- Deuxième étape : On prépare une solution S en diluant 50 fois un certain volume de ce produit.

1.1- Calculer la masse volumique de ce produit ménager.

1.2- Choisir, en justifiant, des trois ensembles suivants celui qui est convenable pour réaliser, avec précision, la dilution dans la deuxième étape.

Ensemble (a)	Ensemble (b)	Ensemble (c)
- Bécher de 50 mL	- Bécher de 50 mL	- Bécher de 50 mL
- Erlenmeyer de 500 mL	- Fiole jaugée de 1000 mL	- Éprouvette graduée de 1000 mL
- Pipette jaugée de 10 mL	- Pipette jaugée de 20 mL	- Pipette jaugée de 20 mL

### **2- Dosage de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique**

On dose un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution S avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.2- Déterminer la concentration molaire de la solution S en hydroxyde de sodium, sachant que le volume de la solution acide versé pour atteindre l'équivalence est  $V_{2E} = 11,2 \text{ mL}$ .

- 2.3- Calculer la concentration du produit ménager en hydroxyde de sodium.  
 2.4- Déduire le pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans ce produit ménager.  
 2.5- Préciser si le pourcentage indiqué par le fabricant est vérifié, sachant que la différence entre la valeur indiquée et celle déterminée expérimentalement ne doit pas dépasser 5 %.

### **3- Dosage de la solution S par une solution d'acide éthanoïque**

On peut doser la solution S en utilisant une solution d'acide éthanoïque,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , à la place de la solution d'acide chlorhydrique.

- 3.1- Écrire l'équation de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et les ions  $\text{HO}^-$ .  
 3.2- Cette réaction est unique et rapide. Montrer qu'elle peut être utilisée comme une réaction de dosage.  
 3.3- Comparer, en se basant sur les espèces chimiques présentes, le pH à l'équivalence dans ce dosage à celui du dosage réalisé dans la partie 2 de cet exercice.

### **Deuxième exercice (7 points)**

#### **Hydrolyse d'un ester**

La réaction entre un ester et l'eau est lente et limitée. Elle est représentée par l'équation suivante : Ester + Eau  $\rightleftharpoons$  Acide + Alcool.

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle.

#### **1- Réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle**

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.  
 1.2- Préciser l'effet de la présence d'un large excès d'eau sur le rendement de la réaction d'hydrolyse.

#### **2- Suivi cinétique de la réaction d'hydrolyse**

À l'instant  $t = 0$ , on place 10 tubes, contenant chacun  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mol d'éthanoate d'éthyle et un large excès d'eau, dans une étuve maintenue à une température de  $40^\circ\text{C}$ .

À une date  $t$ , on prélève un tube qu'on immerge dans la glace puis on dose l'acide formé (noté HA) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . On répète cette opération pour les autres tubes.

L'équation de la réaction de dosage est la suivante :



- 2.1- Justifier le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage.

- 2.2- Montrer que le nombre de moles d'ester restant dans chaque tube, à tout instant  $t$ , et le volume  $V_{bE}$  sont reliés par la relation :

$$n(\text{ester})_t = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-5} \times V_{bE}$$

où  $V_{bE}$ , exprimé en mL, est le volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence à l'instant  $t$ .

#### **3- Exploitation des résultats**

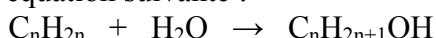
- 3.1- Calculer le nombre de moles de l'ester manquant dans le tableau suivant :

$t(\text{min})$	0	10	20	30	40	50	60	90	$t_\infty$
$V_{bE} (\text{mL})$		2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	
$n(\text{ester}) (10^{-5} \text{ mol})$	10	7,9	6,3	5,0	3,9	3,1	2,5		0,0

- 3.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe :  $n$  (ester) =  $f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 90 min].  
 Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-5}$  mol en ordonnées.
- 3.3- Déterminer à l'instant  $t = 40$  min la vitesse de disparition de l'ester.
- 3.4- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction,  $t_{1/2}$ .
- 3.5- Préciser un moyen, autre que le chauffage, pour réduire  $t_{1/2}$  de cette réaction.

### **Troisième exercice (6 points) Identification d'un alcool**

L'hydratation d'un alcène, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, conduit à la formation d'un alcool A selon l'équation suivante :



Le but de cet exercice est d'identifier cet alcool A.

**Donnée** : Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : M(H) = 1 ; M(C) = 12 et M(O) = 16.

#### **1- Détermination de la formule moléculaire de A**

L'analyse élémentaire a montré que le pourcentage en masse de l'oxygène, dans l'alcool A, est 21,62.

- 1.1- Montrer que la formule moléculaire de A est  $C_4H_{10}O$ .  
 1.2- Écrire les formules semi-développées possibles de l'alcool A.

#### **2- Identification de A**

- 2.1- La déshydrogénération catalytique de A, en présence du cuivre réduit, conduit à la formation d'un composé qui donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-DNPH.  
 Donner, en justifiant, les noms possibles de A.
- 2.2- La déhydratation intramoléculaire de A conduit à un mélange de deux alcènes (majoritaire et minoritaire).
- 2.2.1- Identifier A et indiquer sa classe.  
 2.2.2- Écrire la formule semi-développée de l'alcène majoritaire.

#### **3- Quelques réactions de A**

Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, les équations des réactions suivantes :

- 3.1- Réaction de A avec le pentachlorure de phosphore.  
 3.2- Déhydratation intermoléculaire de A.  
 3.3- Réaction de déshydrogénération de A.  
 3.4- Estérification de A avec l'acide 2-méthylpropanoïque.

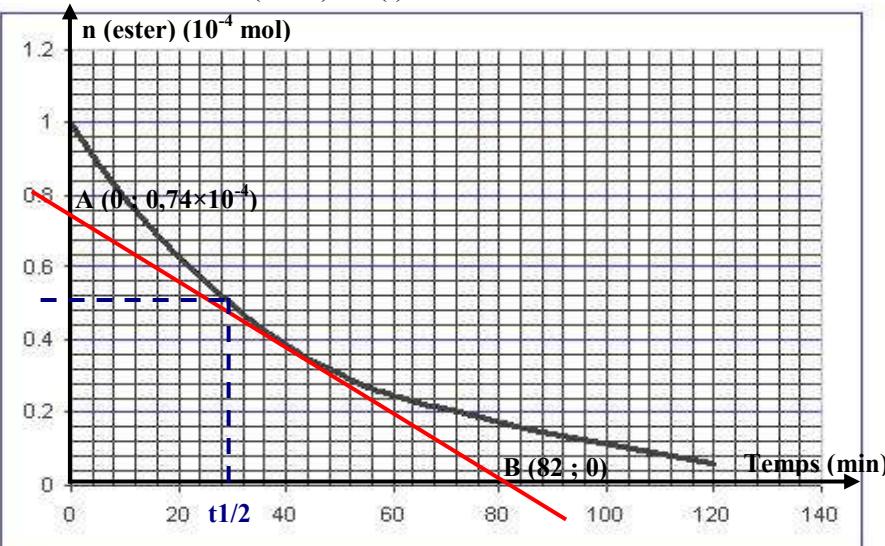
دورة العام 2013 الإستثنائية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة الفرع : علوم عامة و علوم حياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	مسابقة في مادة الكيمياء المدة ساعتان	مشروع معيار التصحيح

**Premier exercice (7 points)**  
**Dosage d'un produit ménager**

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	La masse volumique de ce produit est : $\mu = \frac{m(\text{solution})}{V(\text{solution})} = \frac{120}{100} = 1,2 \text{ g.mL}^{-1}.$	<b>0.5</b>
1.2	Dans une dilution, n (soluté) apporté ne change pas : $C_o \cdot V_o = C_f \cdot V_f$ . Le facteur de dilution est $F = \frac{C_o}{C_f} = \frac{V_f}{V_o} = 50$ . Avec $V_f$ est le volume de la fiole jaugée et $V_o$ est le volume de la pipette jaugée qu'il faut utiliser dans la dilution du produit ménager. D'où l'ensemble à choisir est l'ensemble (b).	<b>1</b>
2.1	L'équation de la réaction : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ .	<b>0.5</b>
2.2	À l'équivalence, $n(\text{HO}^-)$ dans $V_1 = n(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans $V_{2E}$ ; $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_{2E} \text{ et } C_1 = \frac{0,1 \times 11,2}{10} = 0,112 \text{ mol.L}^{-1}$ .	<b>0.75</b>
2.3	La concentration de la soude dans le produit ménager est : $C = 0,112 \times 50 = 5,56 \text{ mol.L}^{-1}$ .	<b>0.5</b>
2.4	La masse de la soude dans 1 L du produit ménager est : $m = 5,56 \times 40 = 224 \text{ g}$ . La masse de 1 L du produit ménager est 1200 g. Le pourcentage est alors : $\frac{224 \times 100}{1200} = 18,66 \%$ .	<b>1</b>
2.5	La différence est : $\frac{20 - 18,66}{20} \times 100 = 6,7\%$ . Cette différence dépasse la valeur acceptable 5 %. L'indication n'est pas vérifiée.	<b>0.5</b>
3.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ .	<b>0.5</b>
3.2	$\Delta pK_a = pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 14 - 4,8 = 9,2$ . $K_R = 10^{9,2} > 10^4$ . La réaction est totale, elle rapide et unique, elle peut être donc utilisée comme réaction de dosage.	<b>0.75</b>
3.3	Dans le dosage précédent, les espèces présentes sont $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ et l'eau. $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$ sont indifférents dans l'eau et le pH sera celui de l'eau (pH = 7). Dans ce dosage, les espèces majoritaires à l'équivalence, autres que l'eau, sont $\text{Na}^+$ qui est indifférent et $\text{CH}_3\text{COO}^-$ qui réagit avec l'eau et rend le milieu basique. Ainsi, le pH à l'équivalence est plus grand que 7.	<b>1</b>

## Deuxième exercice (7 points)

### Hydrolyse d'un ester

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	L'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle est : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0.75
1.2	La présence de l'eau en large excès favorise la réaction de l'hydrolyse de l'ester et le rendement de la réaction augmente.	0.5
2.1	Le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage bloque la réaction toute réaction autre de la réaction de dosage.	0.5
2.2	n(ester) réagissant = n(acide) formé = n( $\text{HO}^-$ ) versé à l'équivalence = $\text{CbV}_{\text{bE}} = 0,010 \times V_{\text{bE}} \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-5} \times V_{\text{bE}}$ n(ester) $t$ = n(ester)initial - n(ester)réagissant = $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} V_{\text{bE}}$	1.25
3.1	n (ester) à 90 min = $(1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \times 8,6) = 1,4 \cdot 10^{-5}$ mol.	0.5
3.2	Tracé de la courbe n (ester) = f(t). 	1
3.3	La vitesse instantanée de disparition de l'ester est définie par : $v = -\frac{d n(\text{ester})}{dt},$ Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe n (ester) = f (t) au point de la courbe d'abscisse 40 min. D'où : $v_{t=40} = -\frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = -\frac{0 - 0,74 \times 10^{-4}}{82} = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ .	1
3.4	Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel on a disparition de la moitié de la quantité initiale de l'ester, ce qui correspond à $0,5 \times 10^{-4}$ mol. Le temps de demi-réaction sera l'abscisse de point de la courbe dont l'ordonnée est $0,5 \times 10^{-4}$ mol, $t_{1/2} = 30$ min.	1
3.5	On ajoute au milieu réactionnel un catalyseur tel que l'acide sulfurique concentré. La vitesse de disparition de l'ester augmente et par suite $t_{1/2}$ diminue.	0.5

### Troisième exercice (6 points) (S.G)

#### Identification d'un alcool

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>La masse molaire de A est : <math>12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18</math>.</p> <p>Le % en masse d'oxygène : <math>\frac{16}{14n+18} \times 100 = 21,62</math>.</p> <p>Le nombre d'atome de carbone est <math>n = \frac{1600 - 389,16}{302,68} = 4</math>.</p> <p>La formule moléculaire de A est <math>C_4H_{10}O</math></p>	<b>0.75</b>
1.2	<p>Les formules semi-développées des alcools isomères de A sont :</p> <p><math>CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH</math> ; <math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3</math> ;</p> <p><math>CH_3 - CH - CH_2OH</math> et <math>CH_3 - COH - CH_3</math></p> <p style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}</math> </p>	<b>1</b>
2.1	<p>Le composé qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH peut être un aldéhyde, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire, ou une cétone, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire. Les noms des alcools sont donc : butan-1-ol ; 2-méthylpropan-1-ol et butan-2-ol.</p>	<b>1</b>
2.2.1	<p>Parmi ces trois alcools, le butan-2-ol, qui est un alcool secondaire, est le seul qui donne, par déshydratation intramoléculaire, deux alcènes d'après la règle de Zaytzev : majoritaire et minoritaire.</p>	<b>0.75</b>
2.2.2	<p>La formule semi-développée de l'alcène majoritaire est :</p> <p><math>CH_3 - CH = CH - CH_3</math></p>	<b>0.25</b>
3.1	<p>L'équation est :</p> <p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHCl - CH_3 + POCl_3 + HCl</math></p>	<b>0.5</b>
3.2	<p>L'équation de la réaction de déshydratation inter moléculaire est :</p> <p><math>2 CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH - O - CH - CH_2 - CH_3 + H_2O</math></p> <p style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array} \qquad \qquad \qquad \begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}</math> </p>	<b>0.5</b>
3.3	<p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - CH_3 + H_2</math></p>	<b>0.5</b>
3.4	<p><math>CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + CH_3 - CH(CH_3) - COOH \rightleftharpoons</math></p> <p style="text-align: center;"><math>CH_3 - CH(CH_3) - COO - CH - CH_2 - CH_3 + H_2O</math></p> <p style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c}   \\ CH_3 \end{array}</math> </p>	<b>0.75</b>

## **Troisième exercice (6 points) (S.V)**

### **Molécules de quelques médicaments**

Question	Réponse	Note
1.1	Le groupe fonctionnel commun à ces trois molécules est le groupe carboxyle.	0.25
1.2	La formule moléculaire de l'acide salicylique est $C_7H_6O_3$ .	0.5
1.3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\   \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \boxed{\text{NH} - \text{C} - \text{CH}_3} \\ & & \qquad \qquad \qquad \parallel \\ & & \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ <p>C'est le groupe amide.</p>	0.5
1.4	La molécule de l'acide lactique est chirale car elle contient un carbone asymétrique.	0.5
1.5	Les deux énantiomères sont :	0.75
2.1	L'équation de l'hydrolyse de l'acétyl-leucine est :	0.75
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\   \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & & \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{OH} \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_2 \\ & & \qquad \qquad \qquad \parallel \\ & & \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	
2.2	$\text{CH}_3\text{COOH}$ est l'acide éthanoïque et le second produit est l'acide 2- amino- 4 - méthylpentanoïque.	0.75
3.1	Formule de (A) est :  	0.75
	formule de (B) est :  $\text{CH}_3\text{COOH}$	
3.2	L'équation de cette réaction est :  $\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.75
3.3	Le groupe fonctionnel créé dans ces deux réactions est le groupe ester.	0.5



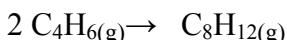
الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	المدة: ساعتان

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 (6 points)**  
**Cinétique de dimérisation du butadiène**

A température élevée, le butadiène se dimérisent en phase gazeuse suivant la réaction totale dont l'équation est :



Dans un récipient vidé d'air de volume V constant, maintenu à une température  $T = 609 \text{ K}$ , on introduit  $n_0$  mol de gaz butadiène. Un manomètre, associé à ce récipient, mesure la pression totale  $P$  à différentes dates de l'évolution du système réactionnel.

On détermine la concentration du gaz  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à ces dates. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	8	15	30	60	90	120	150	180
$[\text{C}_8\text{H}_{12}] 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	1,9	3,0	4,6	6,3	7,2	7,8	8,1	8,4

**Données :**

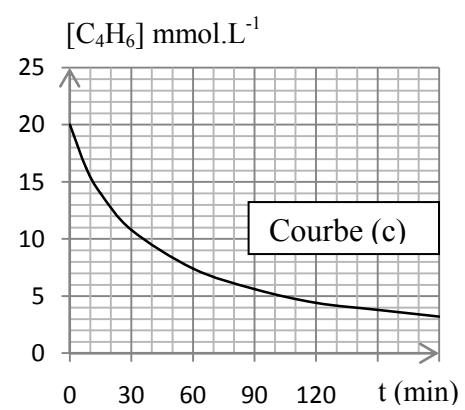
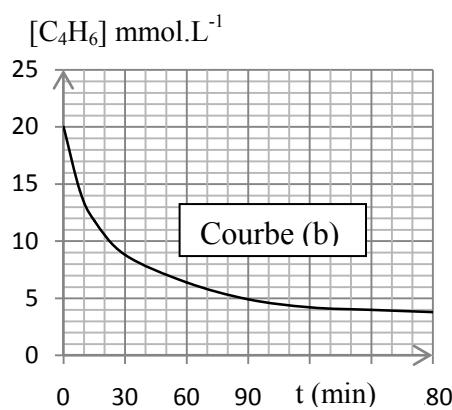
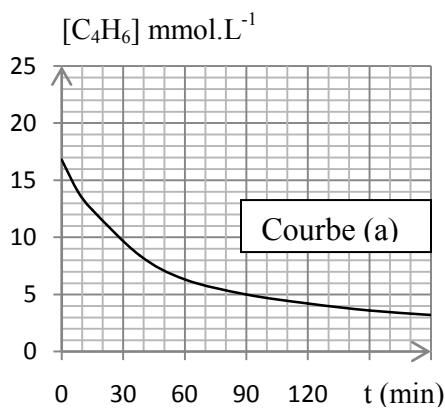
- Les gaz du mélange réactionnel sont supposés des gaz parfaits.
- La constante universelle des gaz parfaits est  $R = 0,082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

## 1- Etude préliminaire

- 1.1- Dresser un tableau représentant la composition du mélange réactionnel à l'état initial et à une date  $t$  de son évolution en fonction de  $n_0$  et de  $x$ . ( $x$  est la quantité, en mol, de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  formé à  $t$ ).
- 1.2- Etablir la relation entre : la concentration du gaz  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à la date  $t$ , la pression totale  $P$  à cette date et la pression initiale  $P_0$  dans le récipient.
- 1.3- Montrer que la concentration de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  à la fin de la transformation chimique est égale à  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , sachant que la pression initiale  $P_0$  est égale à 1,0 atm.

## 2- Etude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  en fonction du temps :  $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps :  $[0 - 180 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 15 min en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.
- 2.2- Déduire, graphiquement, la variation de la vitesse de formation de  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  au cours du temps.
- 2.3- Déterminer le temps de demi-réaction.
- 2.4- Considérer chacune des trois courbes données ci-après et préciser si elle représente la variation de la concentration de  $\text{C}_4\text{H}_6$  en fonction du temps.



## Deuxième exercice (7 points)

### Les phéromones

Les phéromones sont des substances organiques (esters, cétones, alcools...) très odorantes émises par la plupart des animaux (fourmis, abeilles...) et qui agissent comme des messagers entre les individus d'une même espèce. On donne, dans le tableau suivant, les formules chimiques ou les noms de quelques phéromones :

Phéromone	Formule chimique ou nom systématique
A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$
B	Éthanoate de 3-méthylbutyle
C	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ &   & &   & & & \\ & \text{CH}_3\text{OH} & & & & & \end{array}$
D	Hexan-3-one

L'hexan-3-one est un composé liquide à la température ambiante.

### 1- Etude préliminaire

- 1.1- Nommer le groupe fonctionnel commun aux phéromones A et B.
- 1.2- Ecrire les formules semi-développées possibles des composés organiques qui peuvent réagir avec le méthanol pour produire la phéromone A.
- 1.3- Le composé (phéromone) C subit une oxydation ménagée par réaction avec un agent oxydant.  
Ecrire la formule semi-développée du composé organique produit et donner son nom.
- 1.4- Décrire deux tests chimiques qui permettent d'identifier la fonction chimique du composé (phéromone) D, en indiquant les réactifs et le matériel utilisés dans ces tests.

## 2- Préparation de la phéromone B

Données :

- Masse molaire en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M$  (acide acétique) = 60 et  $M$  (phéromone B) = 130.
- Masse volumique de l'acide acétique :  $\mu = 1,04 \text{ g / mL}$ .
- A partir d'un mélange initial équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool, le rendement à l'équilibre est : 67% si l'alcool est primaire et 60% si l'alcool est secondaire.

Dans le but de préparer la phéromone B, on procède de la façon suivante :

- On mélange un volume  $V_1$  d'alcool isoamylique (équivalent à 0,20 mol de cet alcool) et un volume  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'acide acétique.
  - On chauffe ce mélange pendant 45 min.
  - On extrait la phéromone B du milieu réactionnel, on la purifie et on la pèse ; on trouve  $m = 17,42 \text{ g}$ .
- 2.1- Ecrire l'équation de la réaction qui a eu lieu, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.
- 2.2- Déduire du mode opératoire, décrit ci-haut, une caractéristique de cette réaction.
- 2.3- Calculer la quantité initiale (en mol) de l'acide acétique.
- 2.4- Déterminer le rendement de cette réaction.
- 2.5- Vérifier si la durée du chauffage (45 min) était suffisante pour atteindre l'équilibre.
- 2.6- Proposer deux moyens expérimentaux qui aident à l'augmentation du rendement de cette réaction. (sans changer la nature chimique des réactifs).

### Troisième exercice (7 points)

#### Bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude ou hydrogénocarbonate de sodium, de formule  $\text{NaHCO}_3$ , est utilisé dans la fabrication des boissons et eaux gazeuses. En plus, il est utilisé pour réduire l'acidité excessive de l'estomac.

Cet exercice aborde le comportement des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  dans l'eau ainsi que la détermination du pourcentage en masse de  $\text{NaHCO}_3$  (degré de pureté) dans un échantillon de bicarbonate de soude officinal.

Données :

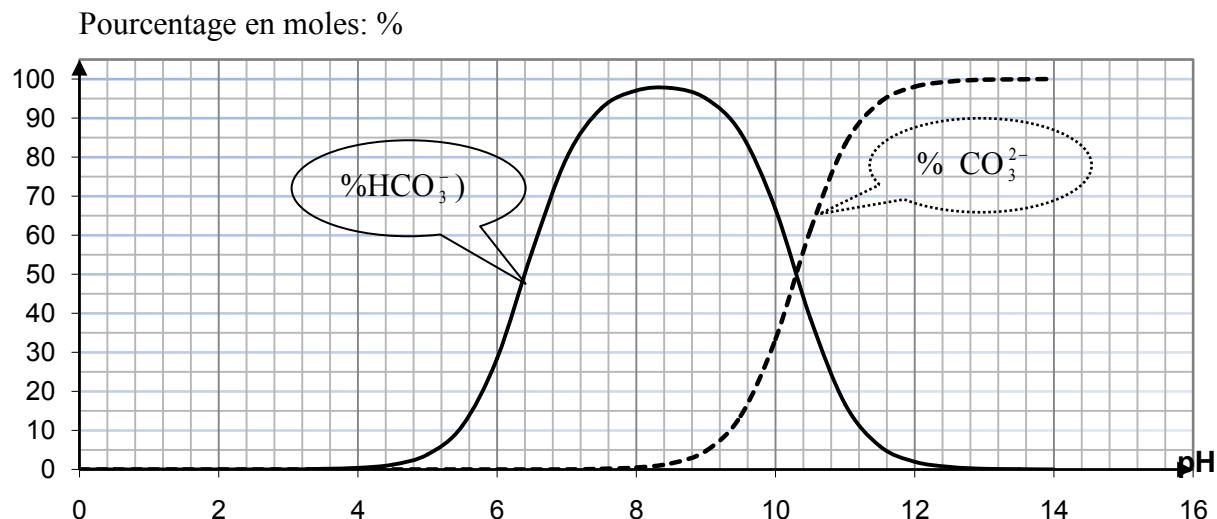
- Les composés ioniques  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sont des solides trop solubles dans l'eau.
- $$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\%(\text{en mol}) \text{CO}_3^{2-}}{\%(\text{en mol}) \text{HCO}_3^-}$$
.
- $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 1- Etude de l'ion hydrogénocarbonate

L'ion hydrogénocarbonate,  $\text{HCO}_3^-$ , peut réagir avec l'eau selon deux réactions chimiques d'équations :



- 1.1- Montrer que l'ion hydrogénocarbonate a un caractère amphothère (ampholyte).
- 1.2- On donne, ci-après, le graphe représentant la variation des pourcentages en moles des espèces  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  en fonction du pH dans une solution aqueuse (A).



1.2.1- Calculer, d'après le graphe ci-dessus, le rapport  $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$  lorsque le pH de la solution (A) est égal à 10.

1.2.2- On veut préparer une solution tampon de pH = 10 en utilisant  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mol de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et une masse m de  $\text{NaHCO}_3$ . Déterminer la masse m nécessaire à cette préparation.

## 2- Degré de pureté d'un échantillon de bicarbonate de soude

Dans le but de déterminer le degré de pureté d'un échantillon de poudre de bicarbonate de soude officinal, on procède de la façon suivante :

- On pèse une masse  $m = 1,50$  g de poudre de ce bicarbonate de soude. On dissout cette masse dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume  $V_0 = 200,0$  mL d'une solution qu'on note (S).
- On prélève un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution (S), on le verse dans un bêcher puis on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré convenable.
- On ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique, de concentration  $C = 5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, jusqu'à atteindre l'équivalence.

L'équation de la réaction de ce dosage est :  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2.1- Choisir le matériel nécessaire à la préparation de la solution (S) de la liste suivante:

Balance de précision, burette graduée de 25 mL, pipette jaugée de 10 mL, fiole jaugée de 200 mL, agitateur magnétique, entonnoir, verre de montre et support universel.

2.2- Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en  $\text{HCO}_3^-$ , sachant que le volume d'acide ajouté à l'équivalence est  $V_E = 16,8$  mL.

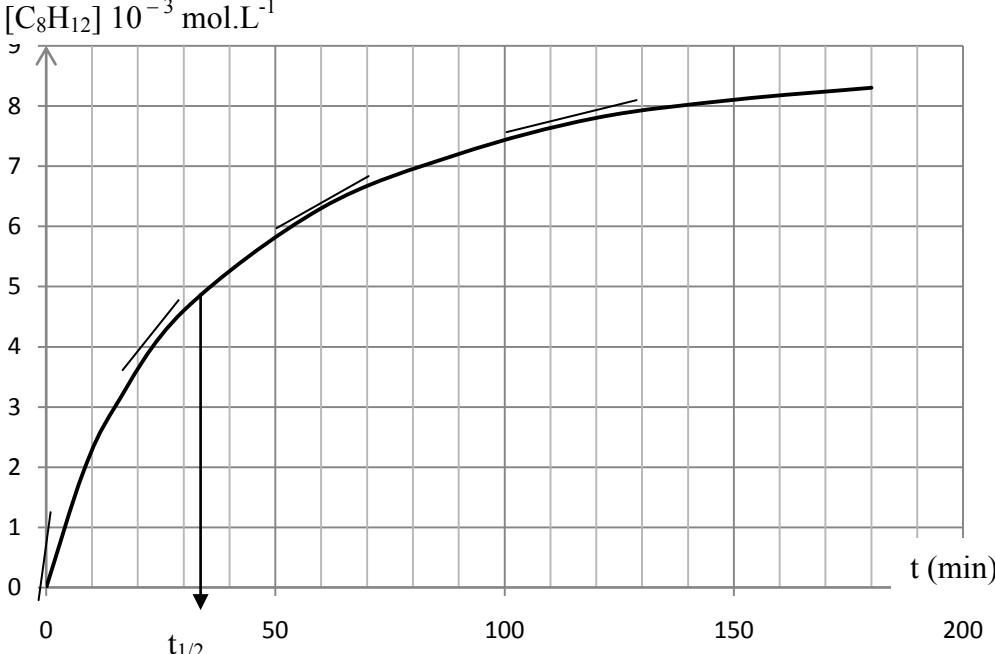
2.3- Déduire le pourcentage en masse de  $\text{NaHCO}_3$  dans l'échantillon étudié de poudre officinale.

2.4- On reprend le dosage, réalisé ci-haut, avec une seule modification : on verse le volume  $V_1$  dans un bêcher contenant 20 mL d'eau distillée et l'indicateur coloré convenable.

En consultant, le tableau ci-dessous, comparer  $V'_E$  et  $V_E$  d'une part et d'autre part  $pH'_E$  et  $pH_E$ . Justifier.

	Volume d'acide versé à l'équivalence	pH du mélange à l'équivalence
Dosage sans ajout d'eau	$V_E$	$pH_E$
Dosage avec ajout d'eau	$V'_E$	$pH'_E$

**Premier exercice (6 points)****Cinétique de dimérisation du butadiène**

Question	Réponses	Note																																		
1.1	$2 \text{C}_4\text{H}_{6(\text{g})} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{12(\text{g})}$ État initial $n_0$ - A t $n_0 - 2xx$	0.5																																		
1.2	D'après la loi des gaz parfaits: $P \cdot V = (n_0 - x) \cdot R \cdot T = n_0 \cdot R \cdot T - x \cdot R \cdot T$ Or $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{x}{V} = \frac{P_0 - P}{R \cdot T} = \frac{P_0 - P}{49,938}$ où P est en atm et $[\text{C}_8\text{H}_{12}]$ est en $\text{mol.L}^{-1}$ .	1																																		
1.3	A la fin de la transformation, $P = P_0 / 2$ à T et V constants. $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{P_0}{2 \times 49,938} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$	0.5																																		
2.1	Le graphe est le suivant :  <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>[C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>] 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>1.5</td></tr> <tr><td>20</td><td>2.5</td></tr> <tr><td>30</td><td>3.5</td></tr> <tr><td>40</td><td>4.5</td></tr> <tr><td>50</td><td>5.5</td></tr> <tr><td>60</td><td>6.0</td></tr> <tr><td>70</td><td>6.5</td></tr> <tr><td>80</td><td>7.0</td></tr> <tr><td>90</td><td>7.5</td></tr> <tr><td>100</td><td>7.8</td></tr> <tr><td>120</td><td>8.2</td></tr> <tr><td>140</td><td>8.4</td></tr> <tr><td>160</td><td>8.6</td></tr> <tr><td>180</td><td>8.8</td></tr> <tr><td>200</td><td>9.0</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ] 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>	0	0	10	1.5	20	2.5	30	3.5	40	4.5	50	5.5	60	6.0	70	6.5	80	7.0	90	7.5	100	7.8	120	8.2	140	8.4	160	8.6	180	8.8	200	9.0	1
t (min)	[C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ] 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup>																																			
0	0																																			
10	1.5																																			
20	2.5																																			
30	3.5																																			
40	4.5																																			
50	5.5																																			
60	6.0																																			
70	6.5																																			
80	7.0																																			
90	7.5																																			
100	7.8																																			
120	8.2																																			
140	8.4																																			
160	8.6																																			
180	8.8																																			
200	9.0																																			
2.2	Graphiquement, la vitesse de formation de $\text{C}_8\text{H}_{12}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse t. A t = 0, ce coefficient est maximal et diminue au cours du temps.	0.75																																		
2.3	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel $[\text{C}_8\text{H}_{12}]$ atteint la moitié de sa																																			

	valeur maximale (à la fin de la transformation).  $A t_{1/2}, [C_8H_{12}] = \frac{[C_8H_{12}]_{\text{max}}}{2} = \frac{0,01}{2} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ D'après le graphe : $t_{1/2} = 36 \text{ min.}$	0.75
2.4	La courbe qui représente la variation de la $[C_4H_6]$ en fonction du temps doit passer par deux points particuliers : $(A t = 0) [C_4H_6]$ initiale = $2 \cdot [C_8H_{12}]$ à la fin de la transformation = $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ . $A t_{1/2}$ , $[C_4H_6]$ doit avoir la valeur de $0,020 / 2 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe (a) ne l'est pas $[C_4H_6]$ initiale = $16,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Encore, la courbe (b) ne l'est pas car $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ . Donc, c'est le graphe (c) qui représente cette variation car $[C_4H_6]$ initiale = $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et $t_{1/2} = 36 \text{ min}$ .	1,5

### Deuxième exercice ( 7 points)

#### Les phéromones

Question	Réponse	Note
1.1	Le groupe fonctionnel commun aux phéromones A et B est le groupe ester.	0.25
1.2	Les formules possibles sont : $CH_3 - COOH$ ; $CH_3 - CO - Cl$ et $CH_3 - CO - O - CO - CH_3$ .	0.75
1.3	La formule de ce produit est : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH - C - CH_2 - CH_3$ <span style="margin-left: 150px;"><math> </math>      <math>  </math></span> $CH_3$ $O$ Son nom est : 4 – méthylheptan-3- one	0.75
1.4	Pour identifier la fonction chimique du composé D, on réalise les deux tests suivants : - On ajoute quelques gouttes de 2,4-D.N.P.H dans un tube contenant quelques millilitres du composé D. On obtient un précipité jaune –orangé. - On ajoute quelques gouttes de la liqueur de Fehling dans un tube contenant quelques millilitres du composé D. Après un léger chauffage, le milieu reste bleu.	1
2.1	L'équation de cette réaction est:  $CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 OH + HO - C - CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 - O - C - CH_3 + H_2O$ <span style="margin-left: 150px;"><math> </math>      <math>  </math>      <math> </math>      <math>  </math></span> $CH_3$ $O$ $CH_3$ $O$	0.75
2.2	Cette réaction est lente ; d'après la phrase du mode opératoire : "On chauffe ce mélange pendant 45 min".	0.5
2.3	$n(\text{acide})_{\text{initial}} = \frac{m(\text{acide})_{\text{initial}}}{M(\text{acide})} = \frac{\mu.V_2}{M(\text{acide})} = \frac{30.1,04}{60} = 0,52 \text{ mol}$	0.5

2.4	<p>Le rendement de cette réaction : <math>R = \frac{n(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}</math> avec</p> $n_1 = \frac{m(\text{ester}) \text{ exp érimentale}}{M(\text{ester})} = \frac{17,42}{130} = 0,134 \text{ mol.}$ <p><math>n_2 = n(\text{alcool}) \text{ initial} = 0,2 \text{ mol.}</math> D'où <math>R = 0,67</math>, soit un rendement de 67%.</p>	1
2.5	<p>Le mélange initial n'est pas équimolaire, le rendement à l'équilibre doit dépasser 67%. Donc, le temps de 45 min n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre de cette réaction.</p>	0.5
2.6	<p>Les deux moyens sont :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Eliminer l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.</li> <li>- Utiliser un mélange initial où l'écart entre les quantités initiales des deux réactifs dépasse la valeur de 0,32 (<math>0,52 - 0,20</math>).</li> </ul>	1

### Troisième exercice (7 points) Bicarbonate de sodium

Question	Réponse	Note
1	L'ion hydrogénocarbonate a un caractère amphotère car il appartient à deux couples acide / base : $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ .	0.5
1.2.1	D'après le graphe, le % de $\text{HCO}_3^-$ est de 67 ; celui de $\text{CO}_3^{2-}$ est de 33. $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\% \text{CO}_3^{2-}}{\% \text{HCO}_3^-} = 33 / 67 = 0,5.$	0.75
1.2.2	<p>La quantité introduite des ions <math>\text{HCO}_3^-</math> (provenant de <math>\text{NaHCO}_3</math>) et celle des ions <math>\text{CO}_3^{2-}</math> (provenant de <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>) se conservent dans la solution obtenue.</p> $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{n_1}{V(\text{solution})}}{\frac{n_2}{V(\text{solution})}} = \frac{n_1}{n_2}$ <p>avec <math>n_1 = n(\text{CO}_3^{2-})</math> formé dans la solution = <math>n(\text{Na}_2\text{CO}_3)</math> initial = <math>3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}</math> et  <math>n_2 = n(\text{HCO}_3^-)</math> formé dans la solution = <math>n(\text{NaHCO}_3)</math> initial = <math>\frac{m(\text{NaHCO}_3) \text{ initial}}{M(\text{NaHCO}_3)} = \frac{m}{84} \text{ mol.}</math></p> <p>Un calcul fait donne à m la valeur de 5,04 g.</p>	1.25
2.1	Le matériel nécessaire à la préparation de la solution (S) est : Balance de précision, verre de montre, entonnoir et fiole jaugée de 200 mL.	1

2.2	n ( $\text{HCO}_3^-$ ) initial dans $V_1 = n (\text{H}_3\text{O}^+)$ ajouté à l'équivalence. D'où $[\text{HCO}_3^-] \cdot V_1 = C \cdot V_E$ ; $[\text{HCO}_3^-] = \frac{C \cdot V_E}{V_1} = \frac{0,05 \cdot 16,8}{10} = 8,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	1
2.3	n ( $\text{NaHCO}_3$ ) dans l'échantillon = n ( $\text{HCO}_3^-$ ) dissous dans $V_0 = 8,4 \cdot 10^{-2} \times 0,2 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ . m ( $\text{NaHCO}_3$ ) dans l'échantillon = n ( $\text{NaHCO}_3$ ) $\times M(\text{NaHCO}_3) = 1,68 \cdot 10^{-2} \times 84 = 1,41 \text{ g}$ . degré de pureté = $\frac{m(\text{NaHCO}_3 \text{ pur})}{m(\text{échantillon})} \times 100 = \frac{1,41}{1,50} \cdot 100 = 94 \%$ .	1.5
2.4	$V'_E = \frac{n(\text{HCO}_3^-) \text{ initial dans } V_1}{C}$ . La dilution de la solution dans le bêcher ne fait pas changer la quantité initiale de $\text{HCO}_3^-$ et C est la concentration de la solution acide dans la burette, donc $V'_E = V_E$ La solution obtenue à l'équivalence est acide, la dilution d'une solution acide augmente son pH, donc $\text{pH}'_E > \text{pH}_E$ .	0.5 0.5

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء  
الرقم: 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)**  
**Réactions acido-basiques**

L'étiquette d'un flacon contenant une solution commerciale d'acide bromhydrique comporte, entre autres, les indications suivantes :

46 % en masse de HBr ; masse volumique : 1,47 g.mL<sup>-1</sup>.

Dans cet exercice, on va faire une étude acido-basique d'une solution aqueuse diluée d'acide bromhydrique.

Données :

- M (HBr) = 81 g.mol<sup>-1</sup>.
- pKa (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>) = 9,2.

### 1- Dilution de la solution commerciale

- 1.1- Montrer que la concentration molaire de la solution commerciale est  $C_0 = 8,35 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.2- Décrire le mode opératoire à suivre, pour préparer 1 L d'une solution (S) en diluant 200 fois la solution commerciale.
- 1.3- Le pH de la solution (S) est égal à 1,38.
  - 1.3.1- Montrer que HBr est un acide fort.
  - 1.3.2- Écrire l'équation de sa réaction avec l'eau.

### 2- Dosage d'une solution aqueuse d'ammoniac

On ajoute, d'une façon progressive, la solution (S) dans un bêcher contenant un volume  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) de concentration  $C_b$  en présence d'un indicateur coloré convenable.

Le volume d'acide ajouté à l'équivalence est  $V_{\text{aE}} = 12 \text{ mL}$ .

- 2.1- Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.2- Justifier, à partir des espèces chimiques présentes à l'équivalence, le caractère acide de ce milieu.
- 2.3- Montrer que la concentration de la solution d'ammoniac est  $C_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2.4- Calculer le volume d'ammoniac gazeux nécessaire à la préparation de 1 L de la solution d'ammoniac de concentration  $C_b$ , sachant que le volume molaire gazeux est  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

### 3- Préparation d'une solution tampon

Déterminer le volume  $V_1$  de la solution (S) qu'il faut ajouter à un volume  $V_2 = 50 \text{ mL}$  de la solution d'ammoniac, de concentration  $C_b$ , pour préparer une solution tampon de  $\text{pH} = 9,0$ .

### Deuxième exercice (6 points) Synthèse d'un ester

On dispose de deux flacons : l'un contient l'acide éthanoïque glacial (pur) et l'autre contient un liquide d'un composé organique pur à chaîne carbonée saturée et non cyclique qu'on note (A).

Cet exercice aborde l'identification du composé (A) puis sa réaction avec l'acide éthanoïque.

#### 1- Identification de la famille de (A)

Pour identifier la famille chimique du composé A, on réalise les expériences citées ci-dessous.

N° de l'expérience	Expérience	Résultat de l'expérience
1	(A) + métal sodium	Dégagement de gaz dihydrogène.
2	Chauffage d'un mélange de : (A) + chlorure de thionyle $\text{SOCl}_2$	Formation d'un composé organique (B) accompagnée de dégagement de deux gaz.

De plus, une étude du composé (B) montre que la molécule de (B) ne contient que de carbone, d'hydrogène et de chlore.

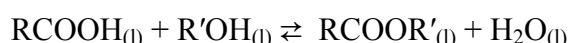
- 1.1- Interpréter le résultat de l'expérience 1.
- 1.2- Déduire de l'expérience 2 les familles chimiques possibles du composé (B).
- 1.3- Montrer que le composé (A) est un alcool de formule générale  $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$ .

#### 2- Réaction d'estérification

On chauffe un mélange de 0,5 mol d'acide éthanoïque et d'un volume V du composé (A). On obtient, à l'équilibre, une quantité de 0,3 mol d'un ester E de formule moléculaire  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

Données :

- Masse volumique du liquide A est  $\mu = 0,78 \text{ g / mL}$ .
- Masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{O}) = 16$  et  $M(\text{C}) = 12$ .
- La constante d'équilibre K, associée à l'équation :



est égale à 4,12 si l'alcool est primaire et à 2,25 si l'alcool est secondaire.

- 2.1- Déterminer la formule brute de l'alcool (A).
- 2.2- Ecrire les formules semi-développées possibles de l'ester (E).
- 2.3- Calculer le volume V du composé (A) qu'il faut utiliser pour que le mélange initial d'acide et d'alcool soit équimolaire.

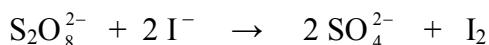
- 2.4- Montrer que la constante de l'équilibre réalisé ci-avant est égale à 2,25.
- 2.5- Identifier l'alcool (A) et nommer l'ester (E).
- 2.6- On reprend l'étude réalisé ci – avant avec une seule modification : l'acide éthanoïque sera remplacé par l'anhydride éthanoïque.  
Calculer la masse de l'ester E obtenu dans ce cas.

### Troisième exercice (7 points)

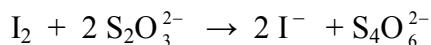
#### Oxydation des ions iodure

On prépare une solution (S) en mélangeant un volume de 100 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $K^+ + I^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,80 \text{ mol.L}^{-1}$  avec un volume de 100 mL d'une solution de peroxydisulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_8^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On observe une coloration brune qui s'intensifie avec le temps traduisant une réaction totale dont l'équation est :



À des dates différentes, on prélève un volume précis de la solution (S) et on dose le diiode formé, en présence d'empois d'amidon, à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) selon l'équation :



**Données :**

- $Fe^{2+}$  est un catalyseur de la réaction de formation de diiode.
- M ( $Na_2S_2O_3, 5 H_2O$ ) =  $248 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 1- Préparation de la solution de thiosulfate de sodium

La solution de thiosulfate de sodium, utilisée pour doser le diiode, a été préparée en dissolvant une masse  $m = 25,0 \text{ g}$  de la poudre hydratée ( $Na_2S_2O_3, 5 H_2O$ ) dans l'eau distillée de telle façon à avoir une solution de volume  $V = 500,0 \text{ mL}$ .

- 1.1- Citer le matériel indispensable pour réaliser cette préparation.
- 1.2- Calculer la concentration molaire C de cette solution.

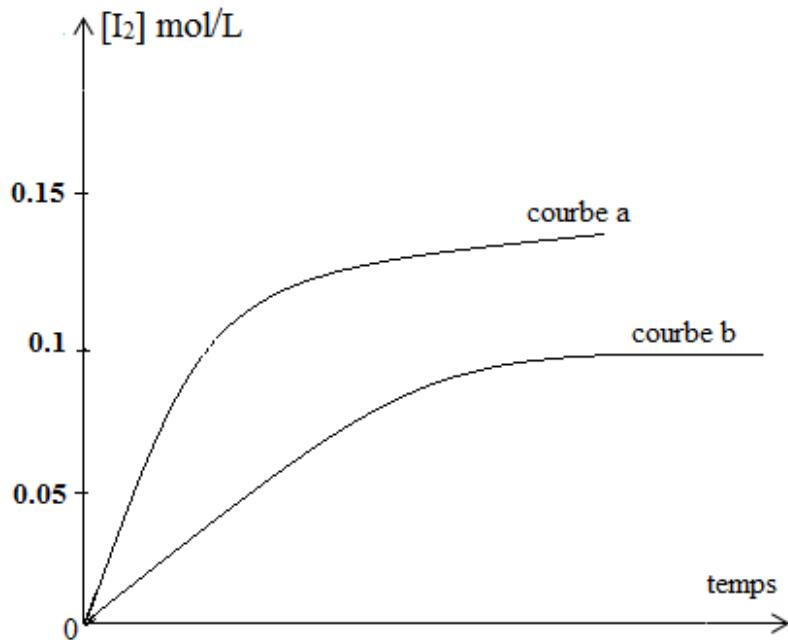
#### 2- Dosage de diiode

- 2.1- Proposer, en justifiant, un moyen expérimental pour arrêter la formation de diiode dans chaque volume prélevé avant de réaliser le dosage.
- 2.2- Préciser la variation de la couleur à l'équivalence.

#### 3- Étude cinétique

- 3.1- On donne, ci-après, les allures de deux courbes a et b.

Choisir celle qui correspond à la variation de la concentration de diiode, dans la solution (S), en fonction du temps:  $[I_2] = f(t)$ . Justifier.



3.2- L'étude expérimentale montre que cette réaction se termine à  $t = 70$  min.

3.2.1- Définir le temps de demi-réaction

3.2.2- Choisir, en justifiant, parmi les trois propositions suivantes, celle qui convient au temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = 35 \text{ min} \quad ; \quad t_{1/2} > 35 \text{ min} \quad ; \quad t_{1/2} < 35 \text{ min}.$$

3.3- On note  $\Delta t$  l'intervalle de temps qui représente la fin de la réaction dans les mélanges réactionnels considérés dans le tableau ci-dessous.

Mélange réactionnel	Température du mélange	$\Delta t$
Mélange (1) : un volume V de la solution (S)	40°C	$\Delta t_1$
Mélange (2) : un volume V de la solution (S) + quelques mL d'une solution d'ions $Fe^{2+}$ ( sans variation notable du volume)	20°C	$\Delta t_2$

Vérifier si l'on pourrait comparer  $\Delta t_1$  et  $\Delta t_2$ .

الدورة الإستثنائية للعام ٢٠١٥	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع العلوم العامة وعلوم الحياة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
	المادة : كيمياء	مشروع معيار التصحيح

### Premier exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	<p>La concentration est :</p> $C_0 = \frac{n \text{ soluté}}{V_{\text{solution}} \text{ en L}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \times V \times 10^{-3}} = \frac{m_{\text{solution}} \times \text{pourcentage}}{100 \times M \times V \times 10^{-3}} =$ $\frac{\mu \times V \times \text{pourcentage}}{M \times V \times 10^{-1}} = \frac{1,47 \times 46 \times 10}{81} = 8,35 \text{ mol.L}^{-1}$	1
1.2	<p>Dans une dilution, n(soluté) apporté ne change pas.</p> $F = \frac{C_o}{C} = \frac{V}{V_o} = 200 ; \text{ d'où } V_o = \frac{1000}{200} = 5 \text{ mL}$ <p>On prélève à l'aide d'une pipette jaugée de 5 mL, 5 mL de la solution commerciale. On les verse dans une fiole jaugée de 1 L contenant une certaine quantité d'eau distillée. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. On bouche la fiole et on la renverse pour homogénéiser la solution obtenue.</p>	1
1.3.1	<p>La concentration de la solution (S) est <math>C_s = \frac{8,35}{200} = 0,041 \text{ mol.L}^{-1}</math>.</p> <p>- <math>\log C_s = -\log 0,041 = 1,38 = \text{pH de la solution}</math>. HBr est donc un acide fort.</p>	0.75
1.3.2	<p>L'équation de la réaction de HBr avec l'eau est :</p> $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$	0.5
2.1	<p>L'équation de la réaction de dosage est :</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.5
2.2	<p>À l'équivalence, les espèces majoritaires, autre que l'eau, sont <math>\text{NH}_4^+</math> et <math>\text{Br}^-</math>. <math>\text{Br}^-</math> est un ion spectateur, tandis que <math>\text{NH}_4^+</math> est un acide qui réagit avec l'eau pour rendre le milieu acide.</p>	0.5
2.3	<p>À l'équivalence, le nombre de moles de <math>\text{NH}_3</math> dans 10 mL de la solution d'ammoniac est égal au nombre de moles de <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> dans <math>V_a_E</math> :</p> $C_b \times V_b = C_a \times V_a_E$ $C_b = \frac{0,041 \times 12}{10} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.75
2.4	<p>Le volume de l'ammoniac nécessaire pour préparer 1 L de la solution d'ammoniac est <math>V = n \times V_m = 0,05 \times 24 = 1,20 \text{ L}</math>.</p>	0.5
3	<p>Pour chercher le volume nécessaire à la préparation de la solution tampon, il faut que <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> soit le réactif limitant.</p> <p>D'après l'équation de la réaction (partie 2.1), on a :</p>	

	$\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ Etat initial $\text{C}_b \times V_2$ $\text{C}_s \times V_1$ -      solvant Solution obtenue $\text{C}_b \times V_2 - \text{C}_s \times V_1$ 0 $\text{C}_s \times V_1$ solvant On applique la relation : $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ En divisant par le volume total on obtient les concentrations de ces deux espèces : $9 = 9,2 + \log \frac{0,05 \times 50 - 0,041V_1}{0,041V_1}$ $\log \frac{0,05 \times 50 - 0,041V_1}{0,041V_1} = -0,2 ; \frac{0,05 \times 50 - 0,041V_1}{0,041V_1} = 0,63.$ On tire $V_1 = 36,7 \text{ mL}$	1.5
--	--	-----

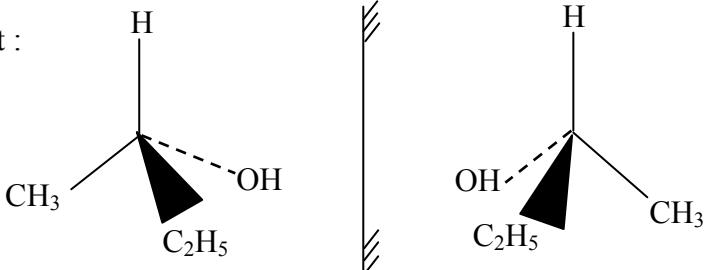
## Deuxième exercice (6 points) (S.G)

Question	Réponse	Note
1.1	(A) joue le rôle d'un acide car sa réaction avec le métal sodium a libéré le gaz dihydrogène.	0.5
1.2	D'après le test 2, (A) peut être un alcool ou un acide carboxylique. Donc le composé B peut être un chlorure d'alkyle ( chloroalcane) ou un chlorure d'acyle.	0.5
1.3	D'après l'étude du composé (B), (B) ne peut être qu'un chlorure d'alkyle et par conséquent le composé (A) est un alcool à chaîne carbonée saturée non cyclique de formule générale $\text{C}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}$ .	0.5
2.1	D'après la conservation de la matière : $n(\text{atome de C}) \text{ dans l'alcool} = n(\text{atome de C}) \text{ dans l'ester} - n(\text{atome de C}) \text{ dans l'acide} = 3.$ Donc la formule brute de (A) est $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ .	0.75
2.2	Les formules semi-développées possibles de l'ester (E) sont : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .	0.5
2.3	$n(\text{A}) \text{ initial} = \frac{m(\text{A}) \text{ initiale}}{M(\text{A})} = \frac{\mu(\text{A}).V}{M(\text{A})} = 0,5$ ; d'où $V = \frac{60 \times 0,5}{0,78} = 38,5 \text{ mL}$ .	0.75
2.4	$\text{RCOOH}_{(l)} + \text{R}'\text{OH}_{(l)} \rightleftharpoons \text{RCOOR}'_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ Etat initial      0,5 mol      0,5 mol      -      - Etat d'équilibre    0,2 mol      0,2 mol      0,3 mol      0,3 mol $K = \frac{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]}{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]} = \dots = \frac{0,3 \times 0,3}{0,2 \times 0,2} = 2,25$	1
2.5	Comme la constante K est égale à 2,25, (A) est un alcool secondaire de formule $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ ; c'est le propan-2-ol. Le nom de l'ester est l'éthanoate de 1-méthyléthyle.	0.75
2.6	Lorsque l'anhydride éthanoïque remplace l'acide éthanoïque, la réaction d'estérification devient totale et n (ester) obtenu sera égal à 0,5 mol. $m(\text{ester}) \text{ obtenue} = n(\text{ester}) \cdot M(\text{ester}) = 0,5 \cdot 88 = 44 \text{ g.}$	0.75

### Troisième exercice (7 points)

Partie de la Q.	Corrigé	Note
1.1	Matériel indispensable : balance de précision, fiole jaugée de 500 mL, spatule, verre de montre et entonnoir.	<b>1.25</b>
1.2	Concentration de cette solution : $C = \frac{n(\text{soluté}) \text{ int roduit}}{V(\text{solution})} = \frac{m(\text{soluté}) \text{ int roduit}}{M(\text{soluté}) \times V(\text{solution})} = \frac{25}{248 \times 0,5} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$	<b>0.75</b>
2.1	Dans le but de bloquer la réaction de formation de diiode, on verse le volume prélevé dans de l'eau glacée. Ce choix diminue d'une façon brusque la température ainsi que la concentration des réactifs ; ce qui rend la vitesse de la réaction presque nulle et la réaction sera bloquée.	<b>0.75</b>
2.2.	A l'équivalence, La couleur du milieu passe de la coloration bleue à l'incolore, à une goutte près.	<b>0.5</b>
3.1	- Réactif limitant : $R_{I^-} = \frac{n(I^-) \text{ initial}}{2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{2} = \frac{0,80 \times 0,1}{2} = 0,04$ . $R_{S_2O_8^{2-}} = \frac{n(S_2O_8^{2-}) \text{ initial}}{1} = C_2 \cdot V_2 = 0,20 \cdot 0,1 = 0,02$ . $R_{S_2O_8^{2-}} < R_{I^-}$ ; $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant. D'autre part, $n(I_2)$ formé à la fin de la réaction = $n(S_2O_8^{2-})$ initial = 0,02 mol. D'où $[I_2]$ à la fin = $\frac{0,02}{0,2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ Comme la courbe (a) a dépassé la valeur de 0,1, donc la courbe (b) correspond à la variation $[I_2] = f(t)$ .	<b>1.5</b>
3.2.1	Temps de demi-réaction : c'est le temps au bout duquel la quantité du réactif limitant sera réduite à sa moitié.	<b>0.5</b>
3.2.2	$t_{1/2} < 35 \text{ min}$ , car la vitesse de la réaction diminue au cours du temps et par conséquent la transformation de la 1 <sup>ère</sup> moitié de la quantité du réactif limitant prend un temps plus petit que celle de la 2 <sup>ème</sup> moitié.	<b>0.75</b>
3.3	En passant du mélange 1 au mélange 2 : <ul style="list-style-type: none"> <li>- les concentrations des réactifs sont les mêmes.</li> <li>- la température s'abaisse et la vitesse de la réaction diminue.</li> <li>- Les ions <math>Fe^{2+}</math> catalysent le mélange 2 et la vitesse de la réaction augmente.</li> </ul> Donc, on ne peut pas comparer $\Delta t_1$ et $\Delta t_2$ car chaque facteur cinétique fait varier la vitesse dans un sens opposé à l'autre.	<b>1</b>

## Deuxième exercice (6 points) (S.V)

Question	Réponse	Note										
1.1	(A) joue le rôle d'un acide car sa réaction avec le métal sodium a libéré le gaz dihydrogène.	<b>0.5</b>										
1.2	D'après le test 2, (A) peut être un alcool ou un acide carboxylique. Donc le composé B peut être un chlorure d'alkyle ( chloroalcane) ou un chlorure d'acyle.	<b>0.5</b>										
1.3	D'après l'étude du composé (B), (B) ne peut être qu'un chlorure d'alkyle et par conséquent le composé (A) est un alcool à chaîne carbonée saturée non cyclique de formule générale $C_xH_{2x+2}O$ .	<b>0.5</b>										
2.1	D'après la conservation de la matière : $n(\text{atome de C}) \text{ dans l'alcool} = n(\text{atome de C}) \text{ dans l'ester} - n(\text{atome de C}) \text{ dans l'acide} = 4$ . Donc la formule brute de (A) est $C_4H_{10}O$ .	<b>0.75</b>										
2.2	Les formules semi-développées possibles de l'ester (E) sont : $CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ ; $CH_3 - COO - CH_2 - CH(CH_3)_2$ . $CH_3 - COO - C(CH_3)_3$ ; $CH_3 - COO - CH(CH_3) - CH_2 - CH_3$ .	<b>1</b>										
2.3	$RCOOH_{(l)} + R'OH_{(l)} \rightleftharpoons RCOOR'_{(l)} + H_2O_{(l)}$ <table style="margin-left: 100px;"> <tr> <td>Etat initial</td> <td>0,5 mol</td> <td>0,5 mol</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>Etat d'équilibre</td> <td>0,2 mol</td> <td>0,2 mol</td> <td>0,3 mol</td> <td>0,3 mol</td> </tr> </table> $K = \frac{[RCOOH][R'OH]}{[RCOOR'][H_2O]} = \dots = \frac{0,3 \times 0,3}{0,2 \times 0,2} = 2,25$	Etat initial	0,5 mol	0,5 mol	-	-	Etat d'équilibre	0,2 mol	0,2 mol	0,3 mol	0,3 mol	<b>1</b>
Etat initial	0,5 mol	0,5 mol	-	-								
Etat d'équilibre	0,2 mol	0,2 mol	0,3 mol	0,3 mol								
2.4	Comme la constante K est égale à 2,25, (A) est un alcool secondaire de formule $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CH_3$ . C'est le butan-2-ol. Le nom de l'ester est l'éthanoate de 1-méthylpropyle.	<b>1</b>										
2.5	Les deux énantiomères sont : 	<b>0.75</b>										

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	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)**  
**Cinétique chimique**

Dans une séance de travaux pratiques, on décide d'identifier deux composés organiques avant de réaliser l'étude cinétique de la réaction entre ces deux composés.

Ces deux composés sont des liquides et chacun d'eux se trouve dans un flacon dont l'étiquette porte les indications suivantes :

Acide carboxylique saturé non cyclique : HA

Monoalcool saturé non cyclique ;  $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$

**Flacon (1)**

**Flacon (2)**

**Donnée :** Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$ .

### 1- Identification de l'acide HA

On prélève du flacon (1) une masse  $m = 5,0 \text{ g}$  d'acide HA et on la dissout dans l'eau distillée de telle façon à avoir un volume de  $500,0 \text{ mL}$  d'une solution qu'on note ( $S_1$ ).

On dose un volume  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de ( $S_1$ ) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de dosage est :  $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

- 1.1- Déterminer la concentration molaire de la solution ( $S_1$ ), sachant que le volume de base ajoutée à l'équivalence est  $V_{bE} = 16,6 \text{ mL}$ .
- 1.2- Déduire la masse molaire de l'acide HA.
- 1.3- Identifier l'acide HA.

### 2- Identification du contenu du flacon (2)

On réalise l'oxydation ménagée de l'alcool contenu dans le flacon (2) en présence d'un excès d'oxydant.

On obtient un composé organique qui donne un précipité jaune-orangé avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling.

- 2.1- Montrer que la formule brute de cet alcool est  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ .
- 2.2- Identifier cet alcool.

### 3- Evolution temporelle

On maintient, à une température constante T, huit erlenmeyers numérotés 1, 2, 3...8, contenant chacun un mélange de 0,20 mol de l'acide HA et 0,20 mol de l'alcool du flacon (2).

Ces erlenmeyers sont tous préparés à l'instant  $t = 0$  et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange. On détermine la quantité d'ester formé après chaque dosage. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

$t$ (heures)	1	2	3	4	5	6	7	15
$n$ (ester) ( $10^{-2}$ mol)	4,5	7,8	10	11,2	11,7	12	12	12

- 3.1- Ecrire la formule semi-développée du composé organique obtenu dans cette réaction et nommer le.
- 3.2- Tracer la courbe représentant la variation de la quantité d'ester formé au cours du temps :  
 $n$  (ester) =  $f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 7 heures].  
Prendre les échelles suivantes :  
2 cm pour 1 heure en abscisses et 1 cm pour  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol en ordonnées.
- 3.3- Déterminer la vitesse de formation de l'ester à  $t = 3$  heures.
- 3.4- On reprend l'étude cinétique réalisée ci-avant avec une seule modification : chaque erlenmeyer est préparé en mélangeant 0,20 mol de l'acide HA, 0,20 mol de l'alcool du flacon (2) et quelques gouttes d'un catalyseur (source d'ions  $H^+$ ).  
Tracer, sur le même graphe de la question 3.2-, l'allure de la courbe  $n$  (ester) =  $g(t)$ . Justifier.

### Deuxième exercice (6 points)

#### Préparation d'un ester

L'estérification est une réaction chimique durant laquelle il y a formation d'un groupe ester (– COOR), à partir d'un mélange d'alcool et d'acide carboxylique ou d'un dérivé de cet acide.

Dans cet exercice, on va aborder la préparation d'un ester à partir d'un acide carboxylique qu'on va noter (A).

**Données :** Masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$ .

### 1- Préparation d'anhydride d'acide

On chauffe un monoacide carboxylique (A) en présence d'un déshydratant fort  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; on obtient un anhydride d'acide (B) selon l'équation suivante :



- 1.1- Vérifier la relation suivante :  $y = 2x - 2$ .
- 1.2- Préciser l'intérêt de la présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans cette transformation chimique.
- 1.3- Montrer que la formule moléculaire de l'anhydride (B) est  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ , sachant que le pourcentage massique de l'oxygène dans ce composé est 37 %.
- 1.4- Ecrire la formule semi-développée de l'anhydride et celle de l'acide de départ (A).

## 2- Réaction d'estérification

**Donnée :** Masse volumique du propan-1-ol,  $\mu = 0,80 \text{ g / mL}$ .

On introduit, dans un erlenmeyer propre et sec, un volume  $V_1$  de propan-1-ol et un volume contenant 0,6 mol de l'anhydride (B). On place l'rlenmeyer dans un bain-marie de 60°C tout en agitant le mélange.

- 2.1- Ecrire l'équation de cette réaction, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques. Nommer l'ester formé.
- 2.2- Calculer le volume  $V_1$  du propan-1-ol pour que le mélange initial des réactifs soit équimolaire.
- 2.3- Déduire la quantité maximale d'ester (en mol) qu'on peut obtenir à la fin de la réaction.
- 2.4- On reprend l'expérience, décrite ci-haut, et on remplace l'anhydride (B) par l'acide de départ (A). Choisir des valeurs suivantes :  
0,6 mol, 0,40 mol et 0,67 mol, celle qui correspond à la quantité d'ester formé à la fin de la transformation chimique. Justifier.
- 2.5- Identifier un composé organique, autre que l'acide (A), qui peut remplacer l'anhydride (B) dans la préparation de cet ester.

### Troisième exercice (7 points)

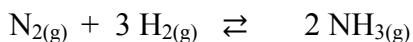
#### L'ammoniac $\text{NH}_3$

L'ammoniac,  $\text{NH}_3$ , est un gaz incolore et irritant. Outre ses propriétés usuelles de réfrigérant, il sert à la synthèse de nombreux autres composés utilisés comme engrais...

Dans cet exercice, on va aborder sa synthèse industrielle ainsi que sa présence dans un produit d'entretien.

## 1- Synthèse industrielle de l'ammoniac

Dans l'industrie, la synthèse de l'ammoniac s'effectue en phase gazeuse selon l'équilibre suivant :



Dans un réacteur, on introduit un mélange de  $n$  mol de gaz  $\text{N}_2$  et  $3n$  mol de gaz  $\text{H}_2$  en présence d'un catalyseur solide à base de fer métallique.

Cette synthèse est réalisée sous une pression  $P = 250 \text{ bar}$  et à la température de 450°C.

- 1.1- Indiquer le type de cette catalyse. Justifier.
- 1.2- Donner la composition molaire du mélange obtenu à l'équilibre en fonction de  $n$  et  $\alpha$ , où  $\alpha$  est le coefficient de transformation de  $\text{N}_2$  à l'équilibre.
- 1.3- Préciser comment faut-il agir sur la pression  $P$  pour augmenter le coefficient de transformation  $\alpha$  du gaz diazote  $\text{N}_2$ .

## 2- Produit d'entretien à base d'ammoniac

Une solution commerciale “*Ammoniaque Alcali*” est une solution d'ammoniac idéale pour nettoyer les tapis, enlever les taches de gras, raviver les couleurs de certains tissus...

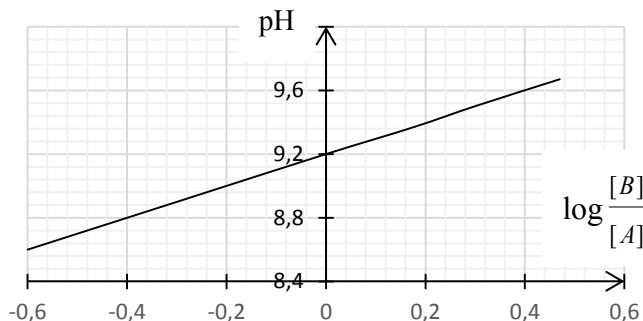
Dans le but de déterminer le pourcentage massique de cette solution commerciale, on procède de la façon suivante :

- On dilue cette solution commerciale 650 fois ; la solution obtenue est notée (S).
- On réalise, à 25 °C, un dosage pH-métrique d'un volume  $V_S = 10,0 \text{ mL}$  de la solution (S) par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

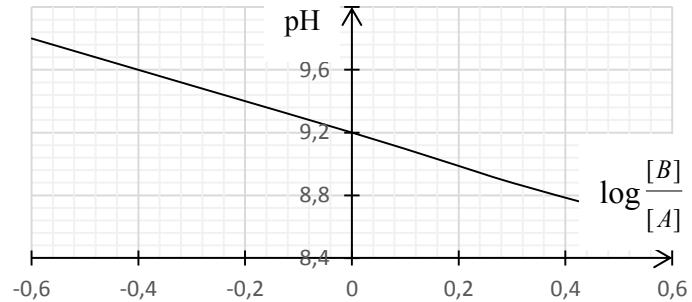
Ce dosage permet de tracer la courbe ci-contre représentant la variation du pH en fonction du volume de l'acide ajouté.

- 2.1- Tirer, du graphe, deux critères qui montrent que  $\text{NH}_3$  est une base faible.
- 2.2- Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.3- Déterminer la concentration molaire  $C_S$  de la solution (S) en ammoniac.
- 2.4- Déduire la concentration molaire de la solution commerciale “*Ammoniaque Alcali*” en ammoniac.
- 2.5- Calculer le pourcentage massique de l'ammoniac dans cette solution commerciale, sachant que sa masse volumique est égale à 0,92 g /mL. On donne :  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- 2.6- Les concentrations molaires de l'ammoniac et de son acide conjugué étant respectivement désignées par  $[B]$  et  $[A]$  ; on représente graphiquement la variation du pH en fonction de  $\log \frac{[B]}{[A]}$ .

Choisir, des deux graphes suivants, celui qui correspond à cette variation. Justifier.



Graphe (a)



Graphe (b)

معيار التصحيح

Premier exercice (7 points)

Question	Réponse	Note																											
1.1	A l'équivalence : $n(OH^-)$ ajouté = $n(HA)$ apporté dans le bêcher $C_b \cdot V_{bE} = C_a \cdot V_a$ Concentration de la solution (S) est : $C_a = \frac{C_b \cdot V_{bE}}{V_a} = \frac{0,2 \cdot 16,6}{20} = 16,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0.75																											
1.2	$n(HA)$ dans 500 mL de solution = $\frac{16,6}{2} \cdot 10^{-2} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$ Massee molaire de l'acide : $M(HA) = \frac{m(HA)}{n(HA)} = \frac{5}{8,3 \cdot 10^{-2}} = 60,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .	0.75																											
1.3	HA est un acide alcanoïque, sa formule générale de est $C_nH_{2n}O_2$ . $M(HA) = 14n + 32 = 60,2$ ; d'où $n = 2$ . L'acide HA est l'acide éthanoïque de formule $CH_3COOH$ .	0.75																											
2.1	La formule générale d'un monoalcool saturé non cyclique est $C_xH_{2x+1}OH$ . $M(alcool) = 14x + 18 = 74$ ; d'où $x = 4$ et la formule brute de cet alcool est $C_4H_{10}O$ .	0.5																											
2.2	Le produit de l'oxydation ménagée de l'alcool est une cétone car il donne un précipité jaune avec la 2,4-D.N.P.H mais ne réagit pas avec la liqueur de Fehling. D'où l'alcool est secondaire. Sa formule est $CH_3 - CH_2 - \overset{\underset{OH}{\mid}}{CH} - CH_3$ Son nom est le butan-2-ol.	1																											
3.1	la formule semi-développée du composé organique obtenu est : $CH_3 - \overset{O}{C} - O - CH - CH_2 - CH_3$ ; son nom est l'éthanoate de 1-méthylpropyle.	0.5																											
3.2	La courbe est : <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (heures)</th> <th>n(ester) 10<sup>-2</sup> mol (Grey Curve - B)</th> <th>n(ester) 10<sup>-2</sup> mol (Black Curve)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>1</td><td>8</td><td>4</td></tr> <tr><td>2</td><td>11</td><td>7</td></tr> <tr><td>3</td><td>12</td><td>9</td></tr> <tr><td>4</td><td>12</td><td>10</td></tr> <tr><td>5</td><td>13</td><td>11</td></tr> <tr><td>6</td><td>12</td><td>11.5</td></tr> <tr><td>7</td><td>12</td><td>11.5</td></tr> </tbody> </table>	t (heures)	n(ester) 10 <sup>-2</sup> mol (Grey Curve - B)	n(ester) 10 <sup>-2</sup> mol (Black Curve)	0	0	0	1	8	4	2	11	7	3	12	9	4	12	10	5	13	11	6	12	11.5	7	12	11.5	1
t (heures)	n(ester) 10 <sup>-2</sup> mol (Grey Curve - B)	n(ester) 10 <sup>-2</sup> mol (Black Curve)																											
0	0	0																											
1	8	4																											
2	11	7																											
3	12	9																											
4	12	10																											
5	13	11																											
6	12	11.5																											
7	12	11.5																											

3.3	<p>La vitesse de formation de l'ester est : <math>v = \frac{d n(\text{ester})}{dt}</math> à t = 3 heures.</p> <p>Elle est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point d'abscisse 3 heures.  <math>A(0 ; 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol})</math> et <math>B(3 \text{ heures}; 10 \cdot 10^{-2} \text{ mol})</math></p> $V = \tan \alpha = \frac{Y_B - Y_A}{X_B - X_A} = \frac{(10 - 5) \cdot 10^{-2}}{3} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.h}^{-1}$	1
3.4	<p>La présence du catalyseur acide augmente la vitesse de cette réaction.</p> <p>A tout instant t, n (ester) formé (en présence de <math>H^+</math>) est supérieur que n (ester) formé (en absence de <math>H^+</math>).</p>	0.75

## **Deuxième exercice (6 points)**

Question	Réponse	Note
1.1	D'après la conservation de la matière : $x = 2n$ et $y = 4n - 2$ ; donc $y = 2x - 2$ .	0.5
1.2	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> est un fort déshydratant, absorbe l'eau formée dans la réaction de déshydratation de l'acide (A), déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'anhydride et rend la réaction totale.	0.5
1.3	D'après la loi des proportions définies, on a : $\frac{M(B)}{100} = \frac{3.16}{\%O}$ ; $M(B) = 14x + 46 = 129,7$ ; d'où $x = 6$ et la formule moléculaire de (B) est C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> .	0.75
1.4	La formule de (A) est : CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub> – COOH. Celle de (B) est : CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub> – CO – O – CO – CH <sub>2</sub> – CH <sub>3</sub> .	0.5
2.1	L'équation de cette réaction est : $CH_3 - CH_2 - CO - O - CO - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - CH_2 OH \rightarrow$ $CH_3 - CH_2 - CO - O - CH_2 - CH_2 - CH_3 + CH_3 - CH_2 - COOH.$ L'ester formé est le propanoate de propyle.	0.75 0.25
2.2	Mélange initial équimolaire => n (alcool) initial est égal à 0,6 mol. Or $n(alcool)_{initial} = \frac{\mu(alcool) \times V_1}{M(alcool)}$ ; avec $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\mu = 0,80 \text{ g / mL}$ , On trouve $V_1 = 45 \text{ mL}$ .	1
2.3	D'après la stœchiométrie de la réaction : $n(ester)_{maximal} = n(alcool)_{initial} = n(B)_{initial} = 0,6 \text{ mol}$	0.5
2.4	n (ester) à la fin de la transformation est 0,40 mol car la réaction correspondante est limitée et cette valeur est toujours inférieure à 0,6 mol.	0.75
2.5	Ce composé est le chlorure de propanoyle de formule : CH <sub>3</sub> – CH <sub>2</sub> – COCl.	0.5

### Troisième exercice (7 points)

Question	Réponse	Note
1.1	Cette catalyse est hétérogène car le catalyseur et les réactifs forment deux phases : solide + gaz	0.5
1.2	$N_2 : n(1 - \alpha) \text{ mol}$ ; $H_2 : 3n(1 - \alpha) \text{ mol}$ et $NH_3 : 2 n\alpha \text{ mol}$	1
1.3	Pour augmenter le coefficient de transformation $\alpha$ du gaz diazote $N_2$ , il faut manipuler de telle façon à favoriser le sens de formation de $NH_3$ (sens de diminution de $n(\text{mélange})$ gazeux) ; donc il faut augmenter la pression sous laquelle la synthèse est réalisée (principe de Le Chatelier).	1
2.1	Les deux critères sont : <ul style="list-style-type: none"> <li>- La courbe présente 2 points d'infexion.</li> <li>- Le pH à l'équivalence est inférieur à 7,0.</li> </ul>	0.5
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $H_3O^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + H_2O$	0.5
2.3	A l'équivalence : $n(H_3O^+)$ versé = $n(NH_3)$ apporté dans $V_s$ $C \cdot V_E = C_s \cdot V_s$ D'où la concentration de la solution (S) est : $C_s = \frac{C \cdot V_E}{V_s} = \frac{8 \cdot 10^{-3} \cdot 12,5}{10} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.4	Concentration de la solution commerciale est : $C_0 = C_s \cdot F$ où $F$ est le facteur de dilution. $C_0 = 0,01 \cdot 650 = 6,5 \text{ g.mol}^{-1}$	0.5
2.5	% massique de la solution commerciale en $NH_3$ = $\frac{C_0 \cdot M(NH_3)}{\mu(\text{solution}) \cdot 10}$ avec $\mu(\text{solution}) = 0,92 \text{ g/mL}$ ; d'où % en $NH_3 = 12,0 \%$	1
2.6	pH (mélange) = $pK_a(NH_4^+ / NH_3) + \log \frac{[B]}{[A]}$ Le graphe correspondant à cette variation est le graphe (a) car : <ul style="list-style-type: none"> <li>- elle est une droite croissante (lorsque <math>[B]</math> augmente, celle de <math>[A]</math> diminue et <math>\log \frac{[B]}{[A]}</math> augmente ; donc pH augmente).</li> <li>- elle passe par un point d'abscisse égal à 9,2 qui est <math>pK_a(NH_4^+ / NH_3) = \text{cte}</math> (d'après la courbe <math>pH = f[V(\text{acide})]</math> versé).</li> </ul>	1

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 (7 points)**  
**Acide benzoïque**

L'acide benzoïque est un solide blanc de formule  $C_6H_5COOH$ . Il est utilisé comme conservateur alimentaire.

-  $M(\text{acide benzoïque}) = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

**Données :**

-  $pK_a(H_3O^+/H_2O) = 0$  ;  $pK_a(C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,2$  ;  $pK_a(H_2O/HO^-) = 14$

### 1- Etude d'une solution d'acide benzoïque

On prépare un volume  $V = 500,0 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse d'acide benzoïque (S) de concentration  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1.1- Calculer la masse m de l'acide benzoïque nécessaire à la préparation de la solution (S).
- 1.2- Choisir de la liste suivante, le matériel nécessaire à cette préparation :  
fioles jaugées : 250 et 500 mL ; erlenmeyer de 500 mL ; balance de précision ; spatule ; verre de montre et pH-mètre.
- 1.3- Écrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.
- 1.4- Justifier que l'acide benzoïque est un acide faible sachant que le pH de la solution (S) est égal à 3,1.

### 2- Réaction de l'acide benzoïque avec une base forte

On ajoute, à un échantillon de la solution S, un certain volume d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + OH^-$ ).

- 2.1- Placer, sur un axe de  $pK_a$ , les différents couples acide / base mis en jeu.
- 2.2- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu entre l'acide le plus fort et la base la plus forte.
- 2.3- Montrer que cette réaction est totale.

### 3- Réaction de l'acide benzoïque avec une base faible

On ajoute un volume  $V_1$  de la solution (S) à un volume  $V_2 = 200 \text{ mL}$  d'une solution de benzoate de sodium ( $C_6H_5COO^- + Na^+$ ) de concentration  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le pH de la solution tampon obtenue est 4,0.

- 3.1- Déterminer le volume  $V_1$ .
- 3.2- Citer les caractéristiques de la solution obtenue.

## Deuxième exercice (6 points)

### Préparation d'un ester

On dispose d'un composé organique (A) monofonctionnel à chaîne carbonée saturée et non cyclique. L'étude de ce composé donne les résultats suivants :

- % en masse de (C) = 48,65 ; % en masse de (H) = 8,11 ; le reste est de l'oxygène.
- $M(A) = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Données :**  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 1- Formule moléculaire de (A)

- 1.1- Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $C_3H_6O_2$ .
- 1.2- Écrire les formules semi-développées des isomères possibles de (A).
- 1.3- Identifier le composé (A) sachant que le pH d'une solution aqueuse de (A) est nettement inférieur à 7,0.

### 2- Réaction d'estérification

On chauffe un mélange de 0,2 mol de l'acide (A) et 0,2 mol de 2-méthylpropan-1-ol. Après un certain temps, on arrête le chauffage. (Tous les constituants du mélange réactionnel forment une seule phase liquide).

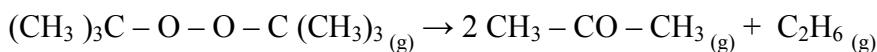
On réalise l'extraction du produit organique (B) obtenu. Après purification de ce produit, on le pèse et on trouve une masse  $m = 13 \text{ g}$ .

- 2.1- Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction qui a lieu.
- 2.2- Donner le nom systématique du produit organique obtenu.
- 2.3- Déterminer le rendement de cette réaction.
- 2.4- Préciser si l'équilibre est atteint à la fin de ce chauffage, sachant que la constante d'équilibre  $K$  associée à cette réaction est égale à 4,12.
- 2.5- Un composé (C) peut remplacer l'acide (A) pour préparer le composé organique (B).
  - 2.5.1- Ecrire les formules semi-développées possibles du composé (C).
  - 2.5.2- Citer deux avantages de l'utilisation du composé (C).

## Troisième exercice (7 points)

### Cinétique chimique

Le peroxyde de ditertiobutyle (A) se dissocie en phase gazeuse selon une réaction lente et totale dont l'équation est :



A une température constante  $T = 420 \text{ K}$ , on introduit  $n_0$  mol du composé (A) dans un réacteur vidé d'air de volume  $V$  constant. On mesure la pression  $P$  du mélange gazeux à des dates différentes  $t$  de l'évolution du système réactionnel.

On en déduit la concentration de l'éthane  $C_2H_6$ , à ces dates t.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

t (min)	2	6	10	14	18	26	34	46
$[C_2H_6] (10^{-4} \text{ mol.L}^{-1})$	1,5	3,6	5,8	7,8	9,7	13,2	16,0	18,9

**Donnée :** La constante R des gaz parfaits est égale à  $0,08 \text{ L.atm. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ .

## 1. Étude préliminaire

- 1.1- Montrer que la concentration initiale du composé (A) est égale à  $71,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , sachant que la pression  $P_0$ , qui règne dans le réacteur à  $t = 0$ , est égale à 0,24 atm.
- 1.2- Etablir la relation entre la pression P du mélange gazeux à un instant t, la pression x de  $C_2H_6$  à cet instant t et la pression initiale  $P_0$ .
- 1.3- Calculer la pression du mélange gazeux à la fin de la réaction.

## 2. Étude cinétique

- 2.1- Tracer la courbe représentant la variation de la concentration de  $C_2H_6$  en fonction du temps :  $[C_2H_6] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps  $[0 - 46 \text{ min}]$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 4 min en abscisses et 1 cm pour  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en ordonnées.

- 2.2- Déterminer la vitesse de formation de l'éthane à l'instant  $t = 30 \text{ min}$ .

- 2.3- Déduire la vitesse de formation de la propanone à cet instant.

- 2.4- Vérifier si le temps de demi-réaction est atteint dans l'intervalle de temps :  $[0 - 46 \text{ min}]$ .

- 2.5- On reprend l'étude cinétique réalisée, ci-haut, à une température  $T_1 > T$ .

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration de  $C_2H_6$  en fonction du temps  $[C_2H_6] = g(t)$ . Justifier.

**Premier exercice (7 points)**  
**Acide benzoïque**

Question	Réponse	Note
1.1	n (acide) nécessaire = C . V = 0,01 . 0,5 = $5 \cdot 10^{-3}$ mol m(acide) nécessaire = n(acide) x M(acide) = $5 \cdot 10^{-3} \times 122 = 0,61$ g.	1
1.2	Le matériel nécessaire à cette préparation est : fiole jaugée de 500 mL ; balance de précision ; spatule et verre de montre.	1
1.3	L'équation de la réaction est : $C_6H_5 - COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5 - COO^- + H_3O^+$	0,5
1.4	pH = 3,1 > - log C = - log 0,01 = 2, ce qui caractérise un acide faible. L'acide benzoïque est un acide faible.	0,75
2.1	Les couples qui interviennent sur un axe de pKa sont :	
		0,75
2.2	L'équation de cette réaction est : $C_6H_5 - COOH + HO^- \rightleftharpoons C_6H_5 - COO^- + H_2O$	0,5
2.3	Constante de cette réaction : $K_r = 10^{pK_a(H_2O / HO^-) - pK_a(C_6H_5 - COOH) / C_6H_5 - COO^-} = 10^{14 - 4,2} > 10^4$ donc cette réaction est totale.	0,75
3.1	Les quantités initiales de l'acide $C_6H_5 - COOH$ et de sa base conjuguée $C_6H_5 - COO^-$ se conservent dans la solution obtenue. D'après la relation : $pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]}$ , on tire $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = 10^{4 - 4,2} = 0,63$ avec $\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{C \cdot V_2 / V(\text{mélange})}{C \cdot V_1 / V(\text{mélange})} = \frac{V_2}{V_1}$ d'où $V_1 = 317,4$ mL.	1

3.	C'est une solution tampon dont le pH varie très peu par : - addition d'une quantité modérée d'un acide fort; - addition d'une quantité modérée d'une base forte; - ou par dilution.	0.75
----	--	------

## Deuxième exercice(6 points) S.G Préparation d'un ester

Question	Réponse	Note
1.1	Soit $C_xH_yO_z$ la formule du composé (A). La loi des proportions définites permet d'écrire : $\frac{M(A)}{100} = \frac{12x}{\%(\text{C})} = \frac{1y}{\%(\text{H})} = \frac{16z}{\%(\text{O})}$ Avec $\%(\text{O}) = 100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H}) = 100 - (48.65 + 8.11) = 43,24$ et $M(A) = 74$ . On tire : $x = 3 ; y = 6 ; z = 2$ et la formule de (A) est : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ .	0.75
1.2	Les formules semi-développées des isomères possibles sont : $\text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_2} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{OH}$ ; $\text{H} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_3}$	0,75
1.3	Le $\text{pH} = 3,1 < 7$ , signifie que le composé (A) a un caractère acide. Donc (A) est l'acide propanoïque de formule $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ .	0,5
2.1	L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_2} - \underset{\underset{\text{CH}_3}{ }}{\text{C}} - \text{OH} + \text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{CH}_3}{ }}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_2} - \underset{\underset{\text{CH}_3}{ }}{\text{C}} - \text{O} - \underset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{CH}_2} - \underset{\underset{\text{CH}_3}{ }}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.75
2.2	Son nom systématique est : propanoate de 2-méthylpropyle.	0,25
2.3	Le rendement de cette réaction est $R = \frac{n(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}$ avec $n_1 = \frac{m(\text{ester}) \text{ exp érimental}}{M(\text{ester})} = \frac{13}{130} = 0,1 \text{ mol}$ et $n_2 = n(\text{acide}) \text{ initial} = 0,2 \text{ mol}$ . d'où $R = 0,5$ soit un rendement de 50%.	1
2.4	Alcool + acide $\rightleftharpoons$ ester + eau état initial      0,2 mol    0,2 mol    -    - Etat final        0,1 mol    0,1 mol    0,1 mol    0,1 mol Le quotient de cette réaction : $Q_r = \frac{[\text{ester}][\text{eau}]}{[\text{acide}][\text{alcool}]} = \frac{n(\text{ester}) / V \times n(\text{eau}) / V}{n(\text{acide}) / V \times n(\text{alcool}) / V} = \frac{0.1 \times 0.1}{0.1 \times 0.1} = 1$ Comme $Q_r < K$ , donc l'équilibre n'est pas atteint.	1
2.5.1	Les formules possibles sont : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Cl}$ et $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	0,5
2.5.2	Les deux avantages sont : La réaction d'estérification devient totale et plus rapide.	0,5

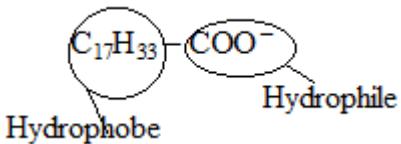
### Troisième exercice (7 points)

#### Cinétique chimique

Question	Réponse	Note																				
1.1	D'après la loi des gaz parfaits, $[A]$ initiale = $\frac{P_0}{RT} = \frac{0,24}{0,08.420} = 71,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .	0.75																				
1.2	À tout instant $t$ , on a : $P(A) = P_0 - x$ ; $P(\text{acétone}) = 2x$ et $P(\text{éthane}) = x$ . La pression totale est alors : $P = P_0 - x + 2x + x = P_0 + 2x$ .	1																				
1.3	A la fin de la réaction, $P(\text{mélange gazeux}) = 3.P_0 = 3 \cdot 0,24 = 0,72 \text{ atm}$ .	0.75																				
2.1	La courbe est :	1																				
	<p>The graph plots the concentration of ethane, <math>[C_2H_6]</math>, in units of <math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}</math> against time in minutes. The x-axis ranges from 0 to 50 minutes, and the y-axis ranges from 0 to 2. The curve starts at the origin (0,0) and increases, asymptotically approaching a maximum value. A straight line is tangent to this curve at the point corresponding to <math>t = 30 \text{ min}</math>. This tangent line passes through the point <math>B(30; 1.47)</math>, which is marked on the curve. The curve also passes through the point <math>A(0; 0.4)</math>.</p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Temps (min)</th> <th>[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] (10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>0.6</td></tr> <tr><td>15</td><td>0.8</td></tr> <tr><td>20</td><td>1.0</td></tr> <tr><td>25</td><td>1.2</td></tr> <tr><td>30</td><td>1.47</td></tr> <tr><td>35</td><td>1.65</td></tr> <tr><td>40</td><td>1.8</td></tr> <tr><td>45</td><td>1.95</td></tr> </tbody> </table>	Temps (min)	[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	0	0	10	0.6	15	0.8	20	1.0	25	1.2	30	1.47	35	1.65	40	1.8	45	1.95	
Temps (min)	[C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )																					
0	0																					
10	0.6																					
15	0.8																					
20	1.0																					
25	1.2																					
30	1.47																					
35	1.65																					
40	1.8																					
45	1.95																					
2.2	<p>La vitesse de formation de l'éthane est définie par : <math>v = \frac{d[C_2H_6]}{dt}</math>. Sa valeur est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe <math>[C_2H_6] = f(t)</math> au point d'abscisse <math>t = 30 \text{ min}</math>.</p> $v_f(C_2H_6)_t = \frac{y_B - y_A}{t_B - t_A} = \frac{(1,47 - 0,4) \cdot 10^{-3}}{30} = 3,57 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	1																				
2.3	D'après l'équation, le coefficient de propanone est double que celui de l'éthane et par conséquent : $v_f(\text{propanone}) = 2 v_f(C_2H_6) = 7,14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .	0.5																				
2.4	<p>Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la concentration de <math>C_2H_6</math> atteint la moitié de sa valeur maximale.</p> $[C_2H_6] \text{ à } t_{1/2} = [C_2H_6] \text{ max} / 2 = [A] \text{ initiale} / 2 = 35,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow [C_2H_6] \text{ à } t = 46 \text{ min}$ <p>donc, on n'a pas atteint le temps de demi-réaction.</p>	1																				
2.5	Lorsque la température augmente, la vitesse de formation de l'éthane augmente. A tout instant, $[C_2H_6]$ à $T_1 > [C_2H_6]$ à $T$ .	1																				

## Deuxième exercice (6 points) S.V

### Hydrolyse d'ester

Question	Réponse	Note
1.1	Le nom systématique de l'acétate d'isoamyle est : éthanoate de 3- méthylbutyle.	0.25
1.2	La molécule de l'acétate d'isoamyle n'est pas chirale car elle ne contient pas un carbone asymétrique.	0.5
1.3	<p>l'équation de la réaction de cette hydrolyse est :</p> $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HOCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	0.5
1.4	Les deux produits sont : acide éthanoïque et 3-méthylbutan-1-ol.	0.5
2.1	Le matériel le plus convenable pour réaliser le chauffage à reflux est : Chauffe ballon, ballon à fond rond et réfrigérant à boules	0.75
2.2	La solution saturée de chlorure de sodium aide à la précipitation presque complète du savon car le savon est insoluble dans cette solution.	0.5
2.3.1	Hydrophile : aime l'eau. Hydrophobe : craint l'eau	0.5
2.3.2	<p>La formule est :</p>  <p>The diagram shows a soap molecule with a long hydrophobic chain labeled C<sub>17</sub>H<sub>33</sub> and a hydrophilic head labeled COO<sup>-</sup>. The head is labeled 'Hydrophile' and the chain is labeled 'Hydrophobe'.</p>	0.5
2.4	<p>Le rendement est <math>R = \frac{n(\text{savon}) \text{ exp érimental}}{n(\text{savon}) \text{ théorique}} = \frac{n_1}{n_2}</math></p> <p>Avec <math>n_1 = \frac{m_{\text{exp}}}{M(\text{savon})} = \frac{11,2}{304} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}</math></p> <p>Et <math>n_2 = 3 \times n(\text{oléine initial}) = 3 \times 2,0 \cdot 10^{-2} = 6,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}</math></p> <p>D'où <math>R = 0,616.</math></p>	1
2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utiliser une quantité initiale d'oléine inférieure à <math>2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}</math> : <math>n_1</math> diminue et <math>n_2</math> diminue mais le rapport de ces deux quantités ne change pas (dans les mêmes conditions expérimentales); donc le rendement de la réaction ne change pas.</li> <li>- Prolonger la durée du chauffage : <math>n_1</math> augmente mais la quantité <math>n_2</math> ne change pas (dans les mêmes conditions expérimentales) ; donc le rendement de la réaction augmente.</li> </ul>	0.5 0.5

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 :

### Exercice 1 (6 points)

### Identification d'un composé organique

On dispose d'un composé organique (A) de formule moléculaire  $C_4H_8O$  à chaîne carbonée saturée et non cyclique.

Le but de cet exercice est d'identifier ce composé (A) afin de préparer un ester (E).

#### 1. Identification du composé (A)

Le composé (A) est soumis aux deux tests chimiques donnés dans le document-1.

Test	Résultat expérimental
Test 1 : (A) + DNPH	Formation d'un précipité jaune-orangé
Test 2 : (A) + liqueur de Fehling	Formation d'un précipité rouge-brique

Document-1

- 1.1. Interpréter le résultat de chacun de ces deux tests.
- 1.2. Ecrire les formules semi-développées possibles du composé (A).
- 1.3. Nommer le composé (A), sachant que sa chaîne carbonée est non ramifiée.

#### 2. Etude préliminaire

(B) et (C) sont deux composés organiques utilisés pour préparer l'ester (E).  
(B) provient de l'hydrogénéation catalytique d'un échantillon du composé (A).  
(C) provient de l'oxydation ménagée d'un autre échantillon du composé (A).

- 2.1. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de formation du produit (B).  
Nommer-le.
- 2.2. Identifier le composé organique (C).

#### 3. Réaction d'estérification

On chauffe à reflux un mélange équimolaire de ces deux composés (B) et (C), en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

- 3.1. Indiquer le rôle de l'acide sulfurique.
- 3.2. Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester (E) obtenu dans cette réaction.

**3.3.** L'acide carboxylique utilisé dans la préparation de l'ester (E) est remplacé par son dérivé chloré.

**3.3.1.** Identifier le dérivé utilisé.

**3.3.2.** Choisir parmi les trois propositions suivantes, celle qui correspond aux caractéristiques de cette réaction :

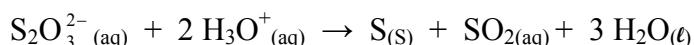
- a- totale et athermique    b- lente et athermique    c- totale et exothermique.

**3.3.3.** Ecrire, en écrivant les formules semi-développées des composés organiques, l'équation de la réaction de formation de l'ester (E) dans ce cas.

### Exercice 2 (7 pts)

### Thiosulfate de sodium et acide chlorhydrique

En milieu acide, les ions thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ) réagissent lentement et totalement avec les ions oxonium ( $H_3O^+$ ) selon l'équation suivante :



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction on réalise l'expérience suivante :

On verse à l'instant  $t = 0$ , un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $C_1 = 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un bêcher contenant un volume  $V_2 = 40,0 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par une méthode appropriée, on suit l'évolution de cette réaction et on détermine la concentration des ions thiosulfate à différentes dates  $t$ .

Les résultats sont groupés dans le tableau du document-1.

t(s)	15	30	60	90	150	210	300
[ $S_2O_3^{2-}$ ] mol.L <sup>-1</sup>	0,32	0,26	0,18	0,12	0,06	0,032	0,012

**Document-1**

#### 1. Etude préliminaire

**1.1.** Montrer que la concentration initiale des ions thiosulfate est  $[S_2O_3^{2-}]_0 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$  et celle des ions oxonium est  $[H_3O^+]_0 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le mélange réactionnel.

**1.2.** Identifier le réactif limitant.

#### 2. Suivi cinétique

**2.1.** Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions thiosulfate en fonction du temps :  $[S_2O_3^{2-}] = f(t)$  dans l'intervalle de temps :  $[0 - 300\text{s}]$ . Prendre les échelles suivantes :

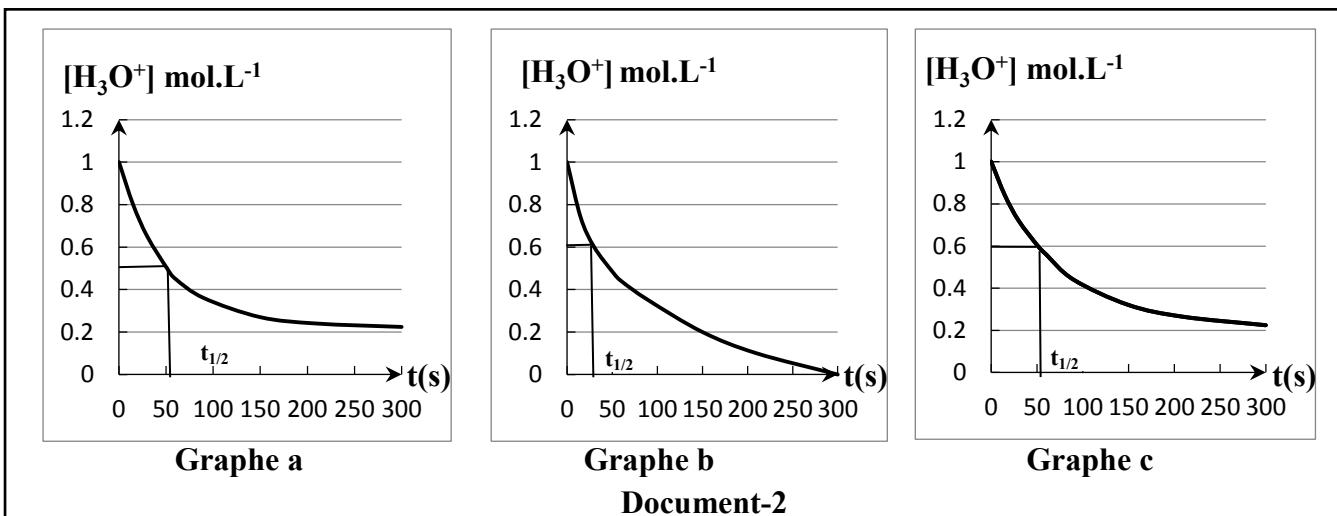
En abscisses 1 cm pour 30 s et en ordonnées 1 cm pour  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**2.2.** Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**2.3.** Montrer qu'à l'instant  $t = t_{1/2}$ , la concentration des ions oxonium,  $[H_3O^+]_{t_{1/2}}$ , est donnée par la relation suivante :  $[H_3O^+]_{t_{1/2}} = [H_3O^+]_0 - [S_2O_3^{2-}]_0$ .

**2.4.** En déduire la valeur de  $[H_3O^+]_{t_{1/2}}$ .

**2.5.** Choisir parmi les trois graphes du document-2, celui qui correspond à l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  au cours du temps. Justifier.



### 3. Facteurs cinétiques

Pour étudier les effets de facteurs cinétiques sur la durée de cette réaction on réalise les trois expériences suivantes données dans le document-3, où  $\Delta t$  représente la durée de la réaction dans chaque expérience.

	$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0$	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Temps ( $\Delta t$ )
<b>Expérience 1</b>	0,4 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	40	$\Delta t_1$
<b>Expérience 2</b>	0,4 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	20	$\Delta t_2$
<b>Expérience 3</b>	0,2 mol.L <sup>-1</sup>	1 mol.L <sup>-1</sup>	40	$\Delta t_3$

**Document-3**

Comparer  $\Delta t_2$  et  $\Delta t_1$  ainsi que  $\Delta t_3$  et  $\Delta t_1$ . Justifier.

### Exercice 3 (7 points)

### Réactions acido-basiques

On se propose, dans cet exercice, d'identifier des solutions aqueuses afin de faire une étude pH-métrique d'un mélange acido-basique.

<b>Couple Acide/Base</b>	$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$
<b>pKa</b>	0	4,2	9,2

- L'étude est réalisée à  $25^\circ\text{C}$ .

**Document-1**

### 1. Identification des solutions aqueuses

On dispose de trois bêchers, numérotés 1, 2 et 3. Le bêcher 1 contient une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ). L'un des deux autres bêchers contient une solution aqueuse de benzoate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+$ ) et l'autre contient une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

### **Les trois solutions ont la même concentration molaire C.**

On mesure le pH de chaque solution. Les résultats sont donnés comme le montre le tableau du document-2.

<b>Numéro du bécher</b>	1	2	3
<b>pH</b>	1,3	11	8,5

**Document-2**

**1.1.** Montrer que la concentration C est égale à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.2.** Identifier, en se référant aux documents (1) et (2), la solution contenue dans chacun des bêchers 2 et 3.

**1.3.** La solution d'ammoniac de concentration C a été préparée à partir d'une solution commerciale ( $S_0$ ) de concentration  $C_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Choisir, en justifiant, des deux ensembles a et b du document-3 celui qui convient à cette préparation.

<div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">           - Pipette jaugée : 5 mL.            - Fiole jaugée : 500 mL.         </div> <p style="margin-top: 20px;"><b>Ensemble a</b></p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 10px;">           - Pipette graduée : 5 mL.            - Fiole jaugée : 500 mL.         </div> <p style="margin-top: 20px;"><b>Ensemble b</b></p>
<b>Document-3</b>	

### **2. Suivi pH-métrique**

On verse progressivement la solution d'acide chlorhydrique de concentration C, dans un bêcher contenant un volume  $V_b = 20,0 \text{ mL}$  de la solution d'ammoniac de concentration C.

**2.1.** Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et le  $\text{NH}_3$ .

**2.2.** Montrer que cette réaction est totale.

**2.3.** Déterminer le volume,  $V_E$ , de la solution d'acide ajouté à l'équivalence.

**2.4.** Choisir parmi les 3 valeurs suivantes :

$$\text{pH}_1 = 2 \quad \text{pH}_2 = 7 \quad \text{pH}_3 = 11$$

Celle qui correspond au pH de la solution obtenue après l'ajout de 30 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Justifier sans calcul.

**2.5.** Tracer l'allure de la courbe représentant la variation du pH en fonction du volume de l'acide ajouté :

$$\text{pH} = f(V_a), \text{ passant par les points d'abscisses : } V_a = 0 ; V_a = \frac{V_E}{2} ; V_a = V_E \text{ et } V_a = 30 \text{ mL.}$$

Prendre les échelles suivantes : 1cm pour 2 mL en abscisses et 1 cm pour 1 unité de pH en ordonnées. (Sachant que le pH à l'équivalence égal à 5,4).

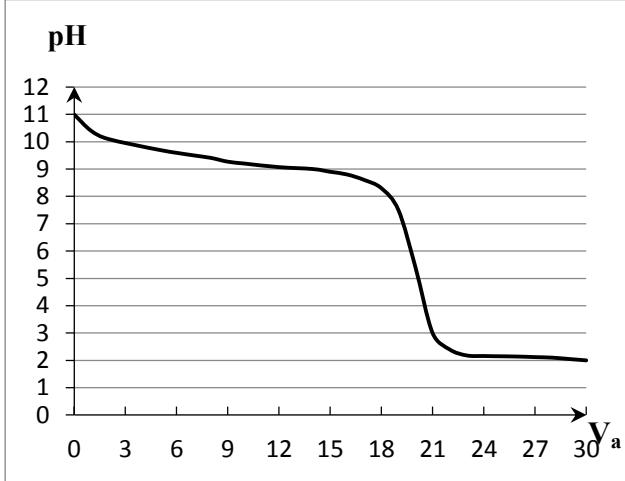
دورة العام ٢٠١٧ العادية	امتحانات الشهادة الثانوية العامة فرع : علوم عامة	وزارة التربية والتعليم العالي المديرية العامة للتربية دائرة الامتحانات
الاسم : الرقم :	مسابقة في مادة الكيمياء المدة : ساعتان	مشروع معيار التصحيح

Exercice 1 (6 points) Identification d'un composé organique		Note
Partie de la Q.	Corrigé	
1.1.	Test 1 : le composé (A) donne avec le D.N.P.H. un précipité jaune orangé ; le composé (A) est un composé carbonylé ( un aldéhyde ou une cétone). Test 2 : le composé (A) donne avec la liqueur de Fehling un précipité rouge-brûque ; (A) est un aldéhyde.	1
1.2.	Les isomères de (A): $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,5
1.3.	le composé (A) est: Butanal.	0,25
2.1.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ Butan-1-ol	0,75
2.2.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ acide butanoïque.	0,5
3.1.	L'acide sulfurique est un catalyseur.	0,25
3.2.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ butanoate de butyle	0,75
3.3.1.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ chlorure de butanoyle.	0,5
3.3.2.	c- totale et exothermique.	0,5
3.3.3.	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	1

Exercice 2 (7 pts) Thiosulfate de sodium et acide chlorhydrique		Note
Partie de la Q.	Corrigé	
1.1.	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{5 \times 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{total}}} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,5 \times 40 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$	1
1.2.	Rapport de l'excès : $R_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{2} = \frac{0,05}{2} = 25 \cdot 10^{-3} > R_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{1} = 20 \cdot 10^{-3}$	0,75

	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est le réactif limitant.																	
2.1.	<p>[<math>\text{S}_2\text{O}_3^{2-}</math>] mol.L<sup>-1</sup></p> <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (s)</th> <th>[<math>\text{S}_2\text{O}_3^{2-}</math>] mol.L<sup>-1</sup></th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0.40</td></tr> <tr><td>50</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>100</td><td>0.12</td></tr> <tr><td>150</td><td>0.08</td></tr> <tr><td>200</td><td>0.05</td></tr> <tr><td>250</td><td>0.03</td></tr> <tr><td>300</td><td>0.02</td></tr> </tbody> </table>	t (s)	[ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ] mol.L <sup>-1</sup>	0	0.40	50	0.20	100	0.12	150	0.08	200	0.05	250	0.03	300	0.02	1
t (s)	[ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ] mol.L <sup>-1</sup>																	
0	0.40																	
50	0.20																	
100	0.12																	
150	0.08																	
200	0.05																	
250	0.03																	
300	0.02																	
2.2.	<p><math>t_{1/2}</math> est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité initiale du réactif limitant.</p> $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{2} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ <p>Graphiquement <math>t_{1/2} = 52 \text{ s}</math></p>	0,75																
2.3.	<p>A tout instant t, on a:</p> $\text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ restant}} = \text{n}_{(\text{H}_3\text{O}^+)_{(0)}} - \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ réagi}}$ $\frac{\text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ réagi}}}{2} = \frac{\text{n}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ réagi}}}{1}; \quad \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ réagi}} = 2 \text{n}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ réagi}};$ $\text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ restant}} = \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+_{(0)}} - 2 \text{n}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ réagi}}$ <p>A <math>t_{1/2}</math> on a :</p> $\text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ restant}} = \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+_{(0)}} - \frac{2 \text{n}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ o}}}{2} = \text{n}_{\text{H}_3\text{O}^+_{(0)}} - \text{n}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ o}}$ <p>En divisant par le volume de la solution on aura : <math>[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_{1/2}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0</math></p>	0,75																
2.4.	$[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_{1/2}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 1 - 0,4 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$	0,25																
2.5.	<p>Le graphe c correspond à l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions <math>\text{H}_3\text{O}^+</math> au cours du temps car :</p> <p>A <math>t = 0</math> on a <math>[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p>A <math>t_{1/2} = 52 \text{ s}</math> on a <math>[\text{H}_3\text{O}^+]_{t_{1/2}} = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}</math></p> <p>A <math>t = 300 \text{ s}</math> elle ne touche pas l'axe des abscisses.</p>	1																
3.	<p>La concentration initiale des réactifs et la température sont deux facteurs cinétiques. <math>\Delta t_2 &gt; \Delta t_1</math>. En comparant les 2 expériences 1 et 2 on trouve que la concentration initiale des réactifs est la même dans les 2 expériences mais la température est plus élevée dans l'expérience 1 que dans l'expérience 2. La vitesse de la réaction dans l'expérience 1 est plus élevée que dans l'expérience 2.</p> <p><math>\Delta t_3 &gt; \Delta t_1</math>. La température étant la même dans les deux expériences mais la concentration du réactif <math>\text{S}_2\text{O}_3^{2-}</math> est plus faible dans l'expérience 3. La vitesse de la</p>	1,5																

	réaction dans l'expérience 1 est plus élevée que dans l'expérience 3.	
--	---	--

Exercice 3 (7 points)		Réactions acido-basiques	
Partie de la Q.		Corrigé	Note
1.1.	Dans le bêcher 1, l'acide chlorhydrique est un acide fort : $pH_1 = -\log C ; 1,3 = -\log C ; C = 10^{-1,3} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$		0,5
1.2.	L'ammoniac $\text{NH}_3$ et l'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ sont deux bases faibles. Puisque les deux bases ont la même concentration initiale $C$ . La base qui possède le pH le plus élevé est la base la plus forte. Puisque $pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2 < pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ . Alors $\text{NH}_3$ est une base plus forte que $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ . Donc le pH de $\text{NH}_3 >$ pH de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ . Bêcher 2 contient la solution d'ammoniac $\text{NH}_3$ Bêcher 3 contient la solution d'ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ .	1	
1.3.	Dans une dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $n_o = n ; C_o V_o = CV ; 10 V_o = 5,0 \cdot 10^{-2} V ; V = 200 V_o$ ; Pour une fiole jaugée de volume $V = 500 \text{ mL}$ $V_o = 2,5 \text{ mL}$ L'ensemble b est le plus convenable : pipette graduée 5 mL et fiole jaugée 500 mL.		1
2.1.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$		0,5
2.2.	$K_R = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-pK_a}} = \frac{1}{10^{-9,2}} = 10^{9,2} = 1,58 \cdot 10^9 > 10^4$ Cette réaction est totale.		0,75
2.3.	A l'équivalence : $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ versé dans $V_E = n_{\text{NH}_3}$ présent initialement dans $V_b$ ; $CV_E = CV_b$ ; $V_E = V_b = 20 \text{ mL}$ .		1
2.4.	Pour un volume d'acide versé de $30 \text{ mL} > V_E = 20 \text{ mL}$ . L'acide chlorhydrique sera en excès dans le mélange du bêcher ce qui donne un pH de solution $< 7$ . $pH_1 = 2$ .		0,75
2.5.	La courbe $\text{pH} = f(V_a)$ passe par les 4 points remarquables : Point initial : $V_a = 0 \text{ mL}$ $\text{pH} = 11$ Point $E_{1/2} : V_{E_{1/2}} = 10 \text{ mL}$ $\text{pH} = pK_a = 9,2$ Point E : $V_E = 20 \text{ mL}$ $\text{pH}_E = 5,4$ Point après l'équivalence : $V = 30 \text{ mL}$ $\text{pH} = 2$		1,5



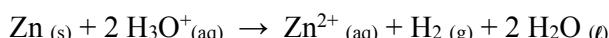
الاسم:	مسابقة في الكيمياء
الرقم:	المدة: ساعتان

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

Traiter les trois exercices suivants :

### Exercice 1 (6 points) Etude cinétique de la réaction d'oxydation du zinc métallique

Le zinc est un métal qui réagit avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) selon l'équation suivante:



Dans le but d'étudier la cinétique de cette réaction on réalise l'**expérience (I)** suivante:  
À  $T = 25^\circ\text{C}$ , une masse  $m = 0,5$  g de poudre de zinc est ajoutée dans un flacon contenant un volume  $V_a = 75$  mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ . On mesure, par une méthode appropriée, le volume de dihydrogène  $\text{H}_2$  récupéré.

**Données :** - Masse molaire de zinc :  $M_{(\text{Zn})} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ .  
- Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire d'un gaz :  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$ .

#### 1. Étude préliminaire

- 1.1. Déterminer le réactif limitant.
- 1.2. Déduire la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la fin de la réaction.
- 1.3. Établir, à tout instant  $t$ , la relation entre la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $[\text{Zn}^{2+}]_t$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et le volume de dihydrogène  $\text{H}_2$  dégagé,  $V_{(\text{H}_2)_t}$  en mL.
- 1.4. À l'instant  $t = 190$  min, le volume de dihydrogène dégagé atteint 160 mL. Vérifier si  $t = 190$  min représente la fin de la réaction.

#### 2. Étude cinétique

Le volume de dihydrogène gazeux libéré, à différents instants  $t$ , permet de déterminer la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à ces instants  $t$ . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du document-1.

<b>t (min)</b>	11	20	30	45	60	80	110	140
<b><math>[\text{Zn}^{2+}] (10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})</math></b>	16	26,6	37,3	52	65,3	78,6	90	96

Document-1

- 2.1. Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du temps,  $[\text{Zn}^{2+}] = f(t)$ , dans l'intervalle de temps [0-140 min].  
Prendre les échelles suivantes :  
En abscisses : 1 cm pour 20 min et en ordonnées : 1 cm pour  $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 2.2. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- 2.3. Pour étudier l'effet de certains facteurs sur la cinétique de cette réaction, on réalise deux expériences (II) et (III) semblables à l'expérience (I) mais avec une seule modification dans chaque expérience:

**Expérience (II) :** la concentration initiale de la solution d'acide chlorhydrique est  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Expérience (III) :** la température du mélange réactionnel est  $T' = 15^\circ\text{C}$ .

**2.3.1.** On détermine dans les deux expériences (I) et (II) la vitesse initiale de formation des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-2**.

	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 \text{ en mol.L}^{-1}$	Vitesse initiale
Expérience (I)	0,4	$v_0$
Expérience (II)	0,5	$v'_0$

**Document-2**

Comparer  $v_0$  et  $v'_0$ . Justifier.

**2.3.2.** On détermine la concentration des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à la fin de la réaction ( $t_\infty$ ), dans les deux expériences (I) et (III). Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau du **document-3**.

	Température	Concentration molaire des ions $\text{Zn}^{2+}$ à $t_\infty$
Expérience (I)	$T = 25^\circ\text{C}$	$[\text{Zn}^{2+}]_\infty$
Expérience (III)	$T' = 15^\circ\text{C}$	$[\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

**Document-3**

Choisir, en justifiant, la bonne réponse :

a-  $[\text{Zn}^{2+}]_\infty > [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$       b-  $[\text{Zn}^{2+}]_\infty = [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$       c-  $[\text{Zn}^{2+}]_\infty < [\text{Zn}^{2+}]'_\infty$

## Exercice 2 (7 points)

## L'acide propionique

La production de foin sec peut être rendue difficile quand les pluies sont fréquentes et que le foin est conditionné encore humide. L'acide propionique peut servir d'agent de conservation en protégeant le foin de la moisissure quand il est mis en balles à des teneurs en eau trop élevées.

Le but de cet exercice est de déterminer la concentration d'une solution d'acide propionique afin de vérifier si elle est convenable pour traiter les foins.

Une solution d'acide propionique peut servir d'agent de conservation si elle contient au moins 10 Kg d'acide dans 100 L de solution.

**Document-1**

**Donnée :** Masse molaire de l'acide propionique :  $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ .

### 1. Détermination du pKa du couple (acide propionique / ion propionate)

On dispose d'une solution d'acide propionique de concentration  $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La mesure du pH de cette solution donne une valeur de  $\text{pH} = 3,45$ .

**1.1.** Déduire que l'acide propionique est un acide faible.

**1.2.** Écrire l'équation de la réaction de l'acide propionique noté HA avec l'eau.

**1.3.** Montrer que le pKa du couple (HA /  $\text{A}^-$ ) est égal à 4,9. (On néglige  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  devant  $C_a$ )

## 2. Dosage d'une solution d'acide propionique

On dispose d'une solution (S) d'acide propionique de concentration molaire C inconnue. Pour déterminer cette concentration, on procède de la façon suivante :

- On dilue 150 fois la solution (S). La solution obtenue sera notée ( $S_1$ ).
- On dose en présence d'un indicateur convenable, un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution ( $S_1$ ) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 2.1. Choisir, du document-2, le matériel indispensable au dosage de la solution ( $S_1$ ).

- |                                   |                                      |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| - Pipettes jaugées : 10 et 20 mL. | - Eprouvettes graduées : 5 et 10 mL. |
| - Fioles jaugées : 100 et 500 mL. | - Erlenmeyer : 100 mL.               |
| - pH-mètre.                       | - Burette graduée de 25 mL.          |

**Document-2**

### 2.2. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2.3. Sachant que le volume de la base versé pour atteindre l'équivalence est  $V_{bE} = 10 \text{ mL}$ .

Déterminer la concentration de la solution ( $S_1$ ). En déduire celle de (S).

2.4. En se référant au **document-1**, vérifier que la solution (S) est convenable pour traiter les foins.

2.5. Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est  $pH_E = 8,3$ .

2.5.1. Calculer le rapport  $\frac{[A^-]}{[HA]}$  dans la solution à l'équivalence.

2.5.2. Déduire l'espèce prédominante du couple (HA / A<sup>-</sup>).

2.5.3. On donne, dans le **document-3**, les deux indicateurs colorés suivants :

Indicateur coloré	Zone de virage	Couleur de l'espèce acide	Couleur de l'espèce basique
Phénolphtaléine	8,2 – 10	Incolore	Violet
Hélianthine	3,1 – 4,4	Rouge	Jaune

**Document-3**

Choisir, l'indicateur coloré convenable pour réaliser ce dosage. Justifier.

## Exercice 3 (7 points)    Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide et les esters sont des dérivés de l'acide carboxylique. Les chlorures d'acyle et les anhydrides d'acide sont plus réactifs que les acides carboxyliques correspondants. Les esters possèdent une odeur agréable.

Le but de cet exercice est d'identifier certains composés organiques et de préparer un ester.

### 1. Identification d'un acide carboxylique (A)

L'analyse élémentaire d'un monoacide carboxylique (A) à chaîne carbonée saturée et non cyclique, conduit au résultat suivant : Pourcentage en masse d'oxygène : % (O) = 43,24.

**Donnée :** - Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : M (H) = 1 ; M (C) = 12 ; M (O) = 16.

- 1.1. Montrer que la formule moléculaire de l'acide carboxylique (A) est C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.
- 1.2. Identifier l'acide carboxylique (A).

## 2. Identification d'un alcool (B)

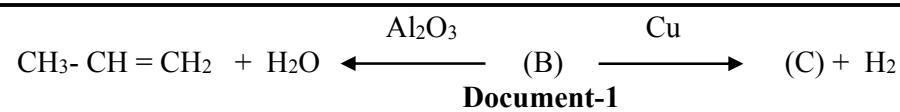
L'oxydation ménagée d'un monoalcool saturé et non cyclique (B) donne un composé (C). Deux tests sont réalisés pour identifier (C):

- **Premier test :** le composé (C) donne un précipité jaune-orangé avec 2,4-DNPH.
- **Deuxième test :** la liqueur de Fehling reste bleue lorsqu'elle est ajoutée à chaud au composé (C).

**2.1.** Préciser la classe de l'alcool (B).

**2.2.** Identifier les composés (B) et (C), sachant que la molécule de l'alcool (B) possède trois atomes de carbone.

**2.3.** L'alcool (B) subit les deux réactions représentées dans le **document-1**.



En se référant au **document-1**, déduire une caractéristique d'un catalyseur.

## 3. Préparation d'un ester

Le rendement de la réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire est de 67 % et celui d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool secondaire est de 60 %.

M (ester) = 116 g.mol<sup>-1</sup>.

**Document-2**

On introduit 0,2 mol d'acide carboxylique (A) et 0,2 mol d'alcool (B) dans un ballon avec quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide sulfurique. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant un certain temps. Un équilibre chimique est atteint.

**3.1.** Écrire l'équation de la réaction de préparation de l'ester, en utilisant les formules semi-développées. Nommer l'ester formé.

**3.2.** Déterminer la masse de l'ester formé à l'équilibre.

**3.3.** Lors d'une séance de travaux pratiques, deux élèves ont réalisé le protocole expérimental cité précédemment sans ajouter initialement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le premier élève pense que cela n'affecte pas la masse de l'ester formé à l'équilibre tandis que, le deuxième élève pense que la masse de l'ester à l'équilibre sera plus petite.

Lequel des deux élèves a raison? Justifier.

**3.4.** Pour améliorer le rendement de cette réaction d'estérification, un troisième élève propose de remplacer l'acide carboxylique (A) par le chlorure d'acyle approprié.

**3.4.1.** Justifier cette proposition.

**3.4.2.** Ecrire l'équation de la réaction correspondante en utilisant les formules semi-développées.

### Exercice 1 (6 points) Etude cinétique de la réaction d'oxydation du zinc métallique

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note																		
1.1	$n_{Zn} = \frac{m}{M} = \frac{0,5}{65,4} = 0,0076\text{mol}$ $n_{(H_3O^+)_0} = C_a V_a = 0,4 \times 0,075 = 0,03 \text{ mol}$ $R_{(Zn)} = \frac{0,0076}{1} < R_{(H_3O^+)} = \frac{0,03}{2} = 0,015$ Zn est le réactif limitant.	0,75																		
1.2	D'après le R.S : $n_{(Zn)_0} = n_{(Zn^{2+})_\infty} = 0,0076 \text{ mol}$ $[Zn^{2+}]_\infty = \frac{n_{Zn^{2+}}}{V_S} = \frac{0,0076}{0,075} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5																		
1.3	À tout instant t : $n_{(Zn^{2+})\text{formé}(t)} = n_{(H_2)\text{formé}(t)}$ ; $n_{(Zn^{2+})\text{formé}(t)} = \frac{V_{H_2(t)}}{V_m}$ En divisant par V solution en L on aura $[Zn^{2+}]_t = \frac{V_{H_2(t)}}{V_m \times V_S} = \frac{V_{H_2(t)} \cdot 10^{-3}}{24 \times 0,075} = 5,55 \cdot 10^{-4} V_{H_2(t)}$	1																		
1.4	$[Zn^{2+}]_{t=190\text{min}} = 5,55 \cdot 10^{-4} \times 160 = 0,089 \text{ mol.L}^{-1} < [Zn^{2+}]_\infty = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , Alors cet instant ne représente pas la fin de cette réaction.	0,5																		
2.1	$[Zn^{2+}] \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ <table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>[Zn²⁺] · 10⁻³ mol.L⁻¹</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>20</td><td>~15</td></tr> <tr><td>40</td><td>~30</td></tr> <tr><td>60</td><td>~45</td></tr> <tr><td>80</td><td>~60</td></tr> <tr><td>100</td><td>~75</td></tr> <tr><td>120</td><td>~85</td></tr> <tr><td>140</td><td>~95</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	[Zn²⁺] · 10⁻³ mol.L⁻¹	0	0	20	~15	40	~30	60	~45	80	~60	100	~75	120	~85	140	~95	1
t (min)	[Zn²⁺] · 10⁻³ mol.L⁻¹																			
0	0																			
20	~15																			
40	~30																			
60	~45																			
80	~60																			
100	~75																			
120	~85																			
140	~95																			
2.2	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour former la moitié quantité des ions $Zn^{2+}$ susceptible de se former à la fin de la réaction. A $t_{1/2}$ : $[Zn^{2+}]_{1/2} = [Zn^{2+}]_\infty / 2 = 0,1 / 2 = 50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ graphiquement $t_{1/2} = 43 \text{ min}$	0,75																		
2.3.1	La concentration des réactifs est un facteur cinétique, en augmentant la concentration initiale des réactifs la vitesse initiale de formation des ions $Zn^{2+}$	0,75																		

	augmente de même. $v'_{\text{o}} > v_{\text{o}}$	
2.3.2	La température n'affecte pas la concentration des ions $\text{Zn}^{2+}$ à la fin de la réaction, car en diminuant la température de 25 à 15°C la vitesse de formation des ions $\text{Zn}^{2+}$ diminue mais la concentration de ces ions à $t \rightarrow \infty$ ne varie pas. b- $[\text{Zn}^{2+}]_{\infty} = [\text{Zn}^{2+}]'_{\infty}$	0,75

### Exercice 2 (7 points)

### L'acide propionique

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note
1.1	L'acide est faible si pH est $> -\log C_a$ avec $-\log C_a = \log 10^{-2} = 2$ $\text{pH} = 3,45 > 2$ donc l'acide propionique est un acide faible.	0,5
1.2	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.3	$\begin{array}{l} \text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{À } t=0 \quad C_a \quad \text{excès} \quad - \quad - \\ \text{À } t_{\text{eq}} \quad C_a - x \quad \text{excès} \quad x \quad x \\ K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = \frac{[H_3O^+]^2}{C_a - [H_3O^+]} = \frac{(10^{-3,45})^2}{10^{-2}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \\ \text{Et } pK_a = -\log K_a = 4,9 \end{array}$	1,25
2.1	Erlenmeyer de 100 mL, burette graduée de 25 mL et pipette jaugée de 10 mL.	0,75
2.2	L'équation de la réaction de dosage est : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.3	$\begin{array}{l} \text{À l'équivalence : } n(\text{HA}) \text{ initial dans 10 mL} = n(\text{HO}^-) \text{ versé dans } V_{\text{bE}} \\ C_1 \times V_a = C_b \times V_{\text{bE}} \\ C_1 = C_b \times V_{\text{bE}} / V_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ C = 150 \times C_1 = 1,5 \text{ mol.L}^{-1} \end{array}$	1
2.4	$\begin{array}{l} \text{La concentration massique de la solution (S) est alors } C_m = C \times M(\text{HA}) \\ C_m = 1,5 \times 74 = 111 \text{ g.L}^{-1} \\ \text{La masse d'acide propionique contenue dans 100 L de solution est :} \\ m = C_m \times V = 111 \times 100 = 11100 \text{ g} = 11,1 \text{ kg} > 10 \text{ Kg} \\ \text{La solution (S) est convenable pour traiter le foin.} \end{array}$	1
2.5.1	Le pH de la solution obtenue à l'équivalence est donné par la relation : $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ ; $8,3 = 4,9 + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ ; $3,4 = \log \frac{[A^-]}{[HA]}$ ; $\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{3,4} = 2512$	0,5
2.5.2	Puisque $[A^-] = 2512 [HA]$ ; $[A^-] > 10 [HA]$ alors l'espèce $\text{A}^-$ prédomine	0,5
2.5.3	$pHe = 8,3$ est inclus dans la zone de virage de la phénolphthaleine [8,2-10] Donc la phénolphthaleine est l'indicateur convenable à ce dosage.	0,5

### Exercice 3 (7 points)

### Les acides carboxyliques et leurs dérivés

Partie de la Q.	Réponses attendues	Note
1.1	$\begin{array}{l} \text{La formule générale d'un monoacide carboxylique saturé et non cyclique est} \\ \text{donnée par: } C_nH_{2n}O_2 \\ \text{D'après la loi des proportions définies :} \\ \frac{m_O}{\%O} = \frac{M}{100}; \frac{16x2}{43,24} = \frac{M}{100}; M = 74 \text{ g.mol}^{-1} \end{array}$	0,75

	12n + 2n + 32 = 74 n = 3 d'où la formule brute de (A) est C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	
<b>1.2</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH acide propanoïque	<b>0,5</b>
<b>2.1</b>	Puisque l'oxydation ménagée de l'alcool (B) donne un composé (C) qui donne un précipité jaune-orangé avec DNPH et un test négatif avec la liqueur de Fehling. (C) est une cétone et (B) est un alcool secondaire.	<b>0,75</b>
<b>2.2</b>	(B): CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> propan-2-ol (C): CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub> propanone	<b>1</b>
<b>2.3</b>	Sélectivité du catalyseur. Le même réactif a donné deux produits différents selon le choix du catalyseur.	<b>0,5</b>
<b>3.1</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH + CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> ⇌ CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O Propanoate de 1-méthyléthyle	<b>1</b>
<b>3.2</b>	A + B ⇌ ester + H <sub>2</sub> O À t = 0 0,2 0,2 - - À t <sub>eq</sub> 0,2-x 0,2-x x x Mélange équimolaire pas d'excès.(si la reaction est totale) $n_{(ester)the} = n_A = 0,2 \text{ mol}$ $n_{(ester)exp} = R \times n_{(ester)the} = 0,6 \times 0,2 = 0,12 \text{ mol}$ $m = n \times M = 0,12 \times 116 = 13,92 \text{ g}$	<b>1</b>
<b>3.3</b>	L'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré accélère la réaction d'estérification pour atteindre l'équilibre en un temps plus court sans modifier le rendement ni la quantité de l'ester à l'équilibre, (il joue le rôle d'un catalyseur). Le premier élève a raison.	<b>0,5</b>
<b>3.4.1</b>	Si on remplace l'acide propanoïque par son dérivé chloré, la réaction devient totale , alors le rendement de la réaction d'estérification est amélioré.	<b>0,5</b>
<b>3.4.2</b>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COCl + CH <sub>3</sub> -CHOH-CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> COOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + HCl	<b>0,5</b>

مسابقة في مادة الكيمياء  
الاسم: \_\_\_\_\_  
الرقم: \_\_\_\_\_  
المدة: ساعتان

Cette épreuve, constituée de trois exercices, comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.

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

Traiter les trois exercices suivants :

### Exercice 1 : (6 points)

### La soude caustique « NaOH »

Au laboratoire, la soude caustique se trouve sous forme de pastilles. L'hydroxyde de sodium NaOH ou soude caustique est une base forte très soluble dans l'eau. Un flacon contient des pastilles de NaOH en absence de toute indication sur leur pureté.

Le but de cet exercice est de déterminer le degré de pureté de l'hydroxyde de sodium dans les pastilles de soude caustique et d'étudier la réaction de cette base avec un acide faible.

**Donnée:** Masse molaire :  $M_{(NaOH)} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 1. Préparation d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium

Une solution (S) de volume  $V = 1 \text{ L}$  est préparée en dissolvant une masse  $m = 1,20 \text{ g}$  de pastilles d'hydroxyde de sodium dans de l'eau distillée.

Citer le matériel indispensable pour préparer la solution (S).

#### 2. Dosage pH-métrique de la solution (S) d'hydroxyde de sodium

On introduit un volume  $V_b = 20,0 \text{ mL}$  de la solution (S) de concentration  $C_b$  dans un bêcher, on y ajoute un certain volume d'eau distillée pour bien immerger l'électrode combinée du pH-mètre. Un dosage pH-métrique est réalisé en ajoutant progressivement une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C_a = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le bêcher. Le volume de la solution d'acide ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{aE} = 11,2 \text{ mL}$ .

**2.1.** Écrire l'équation de la réaction de dosage.

**2.2.** Montrer que la concentration d'hydroxyde de sodium dans la solution (S) est

$$C_b = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}$$

**2.3.** Déduire le degré de pureté (pourcentage massique) de NaOH, dans ces pastilles.

**2.4.** Justifier chacune des propositions suivantes :

**2.4.1.** L'addition de l'eau distillée dans le bêcher avant le dosage n'a pas affecté  $V_{aE}$ .

**2.4.2.** Le bleu de bromothymol (Jaune 6 – 7,6 Bleu) est l'un des indicateurs colorés convenable pour réaliser ce dosage.

#### 3. Réaction d'hydroxyde de sodium avec l'acide benzoïque

**Données:**  $pK_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} / \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4,2$  ;  $pK_a (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = 14$

Un volume  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution d'hydroxyde de sodium (S) de concentration  $C_b$  est ajouté dans un bécher contenant  $V_2 = 30 \text{ mL}$  d'une solution d'acide benzoïque  $C_6\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration  $C_2 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$ .
- 3.2. Calculer la constante  $K_R$  de cette réaction. En déduire qu'elle est totale.
- 3.3. Déterminer le réactif limitant.
- 3.4. Trouver le pH de la solution obtenue.

### Exercice 2 : (7 points)

### L'acétate d'isoamyle

L'acétate d'isoamyle est un ester utilisé dans l'industrie chimique comme arôme alimentaire. Au laboratoire, il peut être préparé selon la réaction d'équation nominale représentée par :

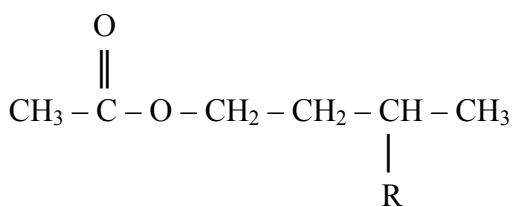


Le but de cet exercice est d'identifier cet ester et de réaliser ensuite sa synthèse.

#### 1. Détermination de la formule structurale de l'acétate d'isoamyle

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

La formule structurale de l'acétate d'isoamyle, noté (E), est donnée dans le **document-1** :



Où R est un groupement alkyle de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .

**Document-1**

L'analyse élémentaire de l'acétate d'isoamyle montre que son pourcentage massique en oxygène est 24,61 %.

- 1.1. Montrer que la masse molaire de l'ester (E) est égale à  $130 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- 1.2. Vérifier que R est un radical méthyle de formule  $\text{CH}_3$ .
- 1.3. Donner le nom systématique de l'ester (E).
- 1.4. L'alcool isoamylique (B) peut être préparé à partir d'un composé organique (C).

On réalise les tests chimiques donnés dans le **document-2** :

N° du test	Réactifs	Résultat
Test 1	Composé (C) + 2,4-D.N.P.H	Test positif
Test 2	Composé (C) + liqueur de Fehling à chaud	Test positif

**Document-2**

- 1.4.1. Indiquer ce qu'on observe dans les deux tests (1) et (2).
- 1.4.2. Déduire d'après le résultat de chaque test la famille du composé (C).
- 1.4.3. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de l'alcool (B) à partir du composé (C).

## 2. Synthèse de l'acétate d'isoamyle

**Données :** - Masse volumique de l'acide éthanoïque :  $\rho_{(\text{acide éthanoïque})} = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$ .  
 - Masse molaire de l'acide éthanoïque :  $M_{(\text{acide éthanoïque})} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

On chauffe à reflux un mélange formé d'un volume  $V_1 = 30 \text{ mL}$  d'acide éthanoïque (A) et  $n_2 = 0,18 \text{ mol}$  d'alcool isoamylque (B) en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. À un instant t, la quantité de l'ester recueilli est  $n_{(\text{ester})} = 0,14 \text{ mol}$ .

- 2.1. Montrer que la quantité de matière initiale de l'acide éthanoïque est égale à 0,52 mol.
- 2.2. Déterminer le rendement de cette réaction de synthèse à la date t.
- 2.3. L'acétate d'isoamyle peut être obtenu en remplaçant l'acide éthanoïque par un dérivé d'acide (D). Ce composé (D) est obtenu par la déshydratation de l'acide éthanoïque en présence du  $P_2O_5$ .
  - 2.3.1. Donner la formule semi-développée du composé (D). Nommer-le.
  - 2.3.2. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification entre le composé (D) et l'alcool (B).
  - 2.3.3. Citer deux caractéristiques de cette réaction.

## Exercice 3: (7 points) Etude cinétique de la décomposition de peroxyde d'hydrogène

La décomposition de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est une réaction très lente représentée par l'équation suivante :



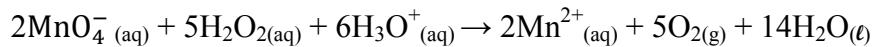
Le but de cet exercice est de déterminer la concentration d'une solution (S) en  $H_2O_2$  et d'étudier la cinétique de sa réaction de décomposition.

**Donnée :**  $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$

### 1. Détermination de la concentration d'une solution (S) en $H_2O_2$

On dose un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution (S) par une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ), de concentration  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de permanganate de potassium versé pour atteindre l'équivalence est  $V_E = 14,6 \text{ mL}$ .

L'équation de la réaction de dosage est la suivante :



- 1.1. Indiquer la verrerie la plus précise pour prélever le volume V :

- a. pipette jaugée de 20 mL.
- b. pipette jaugée de 10 mL
- c. pipette graduée de 20 mL

**1.2.** Choisir de la liste du **document-1** le matériel nécessaire pour réaliser le dosage.

Burette graduée : 25 mL	agitateur magnétique et son barreau
Fiole jaugée : 100 mL	Bécher : 100 mL pH-mètre
<b>Document-1</b>	

**1.3.** Sachant que l'ion permanganate  $MnO_4^-$ , de couleur violette, est la seule espèce colorée, indiquer comment détecter l'équivalence.

**1.4.** Montrer que la concentration initiale de  $H_2O_2$  est :  $[H_2O_2]_0 = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

## 2. Etude cinétique de la réaction de décomposition de $H_2O_2$

La décomposition de  $H_2O_2$  peut être accélérée en utilisant des ions  $Fe^{3+}$  présents dans une solution de chlorure de fer(III) ( $Fe^{3+} + 3Cl^-$ ).

On introduit dans un bécher de 250 mL : 100,0 mL de la solution d'eau oxygénée (S). A l'instant  $t = 0$ , on ajoute quelques gouttes d'une solution de chlorure de fer(III) concentrée sans variation notable de volume. À des différents instants  $t$ , on prélève 10,0 mL du mélange réactionnel que l'on verse dans un bêcher contenant de l'eau glacée. On dose le peroxyde d'hydrogène par une solution de permanganate de potassium. Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-2**:

t(min)	0	5	10	20	30	40
$[H_2O_2] (10^{-2} \text{ mol.L}^{-1})$	7,3	5,4	4,2	2,3	1,2	0,7

**Document-2**

**2.1.** Tracer en se référant au **document-2**, la courbe représentant la variation de la concentration de  $H_2O_2$  en fonction de temps ;  $[H_2O_2] = f(t)$  dans l'intervalle de temps [0-40min]. Prendre les échelles suivantes : Abscisses 1 cm pour 5 min

Ordonnées 1 cm pour  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

**2.2.** On détermine à deux instants différents la vitesse de disparition de  $H_2O_2$ .

Faire correspondre chaque vitesse à l'instant convenable :

- a.  $t = 0$                     i.  $V = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$   
b.  $t = 30\text{min}$             ii.  $V = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

**2.3.** Indiquer le facteur cinétique responsable de l'évolution de la vitesse de disparition de  $H_2O_2$  au cours du temps.

**2.4.** Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**2.5.** L'étude cinétique de la réaction de décomposition de  $H_2O_2$  de la même solution (S) peut être réalisée en mesurant le volume de dioxygène gazeux  $O_2$  dégagé au cours du temps par une méthode appropriée.

**2.5.1.** Montrer qu'à tout instant  $t$ , la concentration de peroxyde d'hydrogène  $[H_2O_2]_t$  exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$  et le volume de dioxygène  $V_{(O_2)t}$  en mL dégagé, sont reliés par la relation suivante :

$$[H_2O_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{(O_2)t}}{1200}$$

**2.5.2.** À un instant  $t$  donné le volume de dioxygène  $O_2$  dégagé est 87,6 mL. Préciser si ce temps correspond à la fin de la réaction.

### Exercice 1 : (6 points)

### La soude caustique « NaOH »

Partie	Corrigé	Note
1.1	Balance de précision et fiole jaugée de 1000 mL.	0.5
2.1	$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	0.5
2.2	À l'équivalence la quantité de base présente dans $V_b$ est en rapport stœchiométrique avec la quantité d'acide versé dans $V_{aE}$ : $\frac{n_{HO^- (\text{présent})}}{1} = \frac{n_{(H_3O^+) \text{versé}}}{1}$ ; $C_b V_b = C_a V_E$ ; $C_b = 0,028 \text{ mol.L}^{-1}$	1
2.3	$m_{(NaOH)} = n_{(NaOH)} \times M_{(NaOH)} = C_b \times V \times M_{(NaOH)} = 0,028 \times 1 \times 40 = 1,12 \text{ g}$ % massique de NaOH = $\frac{1,12}{1,2} \times 100 = 93,33\%$	0.75
2.4.1	L'addition de l'eau distillée dans le bêcher avant le dosage n'affecte pas $V_{aE}$ car le nombre de mole du soluté NaOH présent dans le bêcher ne varie pas, $n_{(H_3O^+)}$ versé reste le même et comme la concentration Ca est constante alors $V_{aE}$ ne varie pas.	0.5
2.4.2	Pour un dosage acide fort – base forte, $pH_E = 7$ est inclus dans la zone de virage de l'indicateur du bleu de bromothymol (Jaune – 6 – 7,6 – Bleu).	0.5
3.1	$C_6H_5COOH + HO^- \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_2O$	0.5
3.2	$K_R = 10^{\Delta pK_a} = 10^{(14-4,2)} = 10^{9,8} = 6,3 \cdot 10^9$ $K_R > 10^4$ Donc la réaction est totale.	0.5
3.3	$n_{(C_6H_5COOH)} = C_2 \times V_2 = 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{(HO^-)} = C_b \times V_1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $R_{(C_6H_5COOH)} > R_{(HO^-)}$ ; HO <sup>-</sup> est le réactif limitant	0.5
3.4	$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5COOH & + & HO^- & \rightarrow & C_6H_5COO^- & + & H_2O \\ A t=0 & 12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} & 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} & & 0 & & \text{excès} \\ A t_f & 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} & 0 & & 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} & & \text{excès} \end{array}$ $pH = pK_a + \log \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]} = pK_a + \log \frac{n_{C_6H_5COO^-} / V}{n_{C_6H_5COOH} / V} = 4,2 + \log \frac{4,8 \cdot 10^{-3}}{7,2 \cdot 10^{-3}} = 4,023$	0.75

### Exercice 2: (7 points)

### L'acétate d'isoamyle

Partie	Corrigé	Note
1.1	D'après la loi des proportions définies : $\frac{16 \times 2}{\% O} = \frac{M}{100}, \frac{32}{24,61} = \frac{M}{100}; M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$	0.5
1.2	$M = (6 \times 12) + (11 \times 1) + (2 \times 16) + 12n + 2n + 1 = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ $14n = 130 - 116; 14n = 14; n = 1$ d'où la formule du radical R est : CH <sub>3</sub>	0.5
1.3	Ethanoate de 3-méthylbutyle.	0.5
1.4.1	Test 1 : On observe la formation d'un précipité jaune-orangé. Test 2 : On observe la formation d'un précipité rouge-brique.	0.5
1.4.2	Puisque le compose (C) donne un test positif avec 2,4-DNPH et un test positif avec la liqueur	0.5

	de Fehling à chaud donc (C) est un aldéhyde.	
1.4.3	$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$	0.75
2.1	$n_{(\text{acide})} = \frac{m_{(\text{acide})}}{M_{(\text{acide})}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,05 \times 30}{60} = 0,52 \text{ mol}$	0.5
2.2	<p>Si la réaction était totale :</p> <p><math>R_{(\text{acide})} = 0,52 &gt; R_{(\text{alcool})} = 0,18</math> ; L'alcool est le réactif limitant</p> <p>D'après R.S : <math>\frac{n_{(\text{alcool})}}{1} = \frac{n_{(\text{ester})\text{the}}}{1} = 0,18 \text{ mol}</math></p> <p><math>R = \frac{n_{(\text{ester})\text{exp}}}{n_{(\text{ester})\text{the}}} \times 100 = \frac{0,14}{0,18} \times 100 = 77,77\%</math></p>	1.25
2.3.1	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Anhydride éthanoïque</p>	0.75
2.3.2	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \\ + \text{CH}_3 - \text{COOH} \end{array}$	0.75
2.3.3	En remplaçant l'acide (C) par son dérivé (D) la réaction sera rapide, totale (exothermique).	0.5

### Exercice 3: (7 points) Etude cinétique de la décomposition de peroxyde d'hydrogène

Partie	Corrigé	Note
1.1	b. pipette jaugée de 10 mL	0.25
1.2	Burette graduée : 25 mL, agitateur magnétique et son barreau et Bécher : 100 mL.	0.75
1.3	L'équivalence est détectée par la persistance de couleur violette à une goutte près.	0.5
1.4	A l'équivalence:	1
	$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{present})}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-(\text{versée})}}{2}; \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \times V_0}{5} = \frac{C_1 \times V_E}{2}; [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{5 \times 2 \cdot 10^{-2} \times 14,6 \times 10^{-3}}{2 \times 10 \times 10^{-3}} = 0,073 \text{ mol.L}^{-1}$	
2.1	<p>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]x10<sup>-2</sup>mol.L<sup>-1</sup></p> <p>t(min)</p>	1
2.2	a-ii   b-i	0.5
2.3	La concentration du réactif H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> est le facteur cinétique responsable de cette évolution de la vitesse.	0.5

<b>2.4</b>	$t_{1/2}$ est le temps nécessaire à la disparition de la moitié quantité initiale du réactif $\text{H}_2\text{O}_2$ . $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} = \frac{7,3 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,65 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ graphiquement $t_{1/2} = 12 \text{ min.}$	<b>1</b>
<b>2.5.1</b>	A t donné ; $n_{(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ rest}} = n_{(\text{H}_2\text{O}_2)_0} - n_{(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ réagi}}$  D'après le R.S : $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{réagi})}}{2} = \frac{n_{\text{O}_2(\text{formé})}}{1}; n_{\text{H}_2\text{O}_2(0)} - n_{\text{H}_2\text{O}_2(\text{restant})} = 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{V_m};$ En divisant par le volume de la solution $V_s$ en L $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2(0)}}{V_s} - 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{V_m \times V_s}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{V_{\text{O}_2} \times 10^{-3}}{24 \times 0,1}; [\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{1200}.$	<b>1</b>
<b>2.5.2</b>	Pour un volume de $\text{O}_2$ formé égal à 87,6 mL, la concentration de $\text{H}_2\text{O}_2$ restant est : $[\text{H}_2\text{O}_2]_t = 7,3 \cdot 10^{-2} - 2 \frac{87,6 \times 10^{-3}}{24 \times 0,1} = 0;$ Donc le temps t représente la fin de la réaction.	<b>0.5</b>

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	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

### Exercice 1 (7 points)

### Décomposition de l'eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ), utilisée comme désinfectant et comme agent de blanchissement. La décomposition des ions hypochlorite a lieu selon une réaction lente et totale dont l'équation est:



Cette réaction peut être catalysée par les ions cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ).

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction en présence d'ions cobalt.

**Données :** - Le dioxygène gazeux est pratiquement insoluble dans l'eau.

- Volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience:  $V_m = 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$ .

#### 1. Etude Préliminaire

On dispose d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ( $S_0$ ) de concentration  $C_0 = 1,3 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.1. Choisir, en justifiant, de la liste du document-1, la verrerie la plus convenable pour préparer un volume  $V_S = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution (S) diluée 5 fois.**

Béchers: 100, 250 et 500 mL	Eprouvettes graduées: 5, 10 et 20 mL
Pipettes jaugées: 5, 10 et 20 mL	Fioles jaugées: 50, 100 et 250 mL
Erlenmeyers: 100 et 250 mL	Burettes: 25 et 50 mL

#### Document-1

**1.2. Montrer que la concentration des ions hypochlorite dans la solution (S) est  $[\text{ClO}^-] = 26.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .**

#### 2. Décomposition catalytique des ions hypochlorite

On dispose de trois bêchers numérotés de 1 à 3, contenant chacun le même volume de la solution (S).

- On ajoute un volume  $V'$  d'une solution rose de chlorure de cobalt II ( $\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ) de concentration C dans le bêcher 2.
- On ajoute un volume  $V'' = 2 V'$  de la même solution rose de chlorure de cobalt II ( $\text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ) de concentration C dans le bêcher 3.
- On laisse le bêcher 1 comme témoin.

Les observations sont consignées dans le tableau du document-2

Numéro du bêcher	Observations	
	Dégagement gazeux à un instant t	Coloration du milieu à la fin de la réaction
1	Aucun dégagement gazeux	
2	Dégagement gazeux	Couleur rose
3	Dégagement gazeux plus abondant que dans le bêcher 2	Couleur rose

#### Document-2

**2.1.** En se référant au **document-2** :

- 2.1.1.** Vérifier, à partir des observations des deux bêchers 1 et 2, que l'ion cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) est un catalyseur de la réaction de décomposition des ions hypochlorite.
- 2.1.2.** Déduire l'effet de la quantité utilisée du catalyseur sur la vitesse de décomposition des ions hypochlorite.

**3. Etude cinétique**

A l'instant  $t = 0$ , le catalyseur ( $\text{Co}^{2+}$ ) est introduit dans un volume  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  de la solution (S) sans variation notable du volume. L'étude cinétique est réalisée en mesurant le volume du gaz dioxygène dégagé à des différents instants. Les résultats obtenus permettent de dresser le tableau du **document-3**.

<b>Temps (s)</b>	0	30	60	90	120	150	180	210	240
<b>[ClO<sup>-</sup>] (10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>)</b>	26	22	19	16	13,6	11	9,0	7,0	5,6

**Document-3**

- 3.1.** Montrer qu'à chaque instant  $t$ , la concentration des ions hypochlorite  $[\text{ClO}^-]_t$  en  $\text{mol.L}^{-1}$  et le volume de dioxygène formé  $V_{\text{O}_2}$  en mL sont liés par la relation:  $[\text{ClO}^-]_t = 26 \cdot 10^{-2} - \frac{V_{\text{O}_2}}{1120}$ .
- 3.2.** En déduire le volume de dioxygène  $V_{\text{O}_2}$  dégagé à la fin de la réaction.
- 3.3.** Tracer la courbe représentant la variation de la concentration d'ions  $\text{ClO}^-$  en fonction du temps  $[\text{ClO}^-] = f(t)$  dans l'intervalle du temps [0 – 240 s]. Prendre les échelles suivantes :  
Abscisses : 1cm → 30 s      Ordonnées : 1 cm →  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 3.4.** La vitesse de décomposition des ions  $\text{ClO}^-$  diminue avec le temps. Indiquer le facteur cinétique responsable de cette variation.
- 3.5.** Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

**Exercice 2 (7 points)**

**Acides faibles**

On dispose de deux flacons contenant deux solutions de deux acides faibles notés solution (1) et solution (2). Les étiquettes sur ces deux flacons montrent les indications données dans le **document-1**.

<b>Solution (1)</b>	<b>Solution (2)</b>
Acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}$ pKa ( $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) $C_1 = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH}_1 = 2,9$	Monoacide HA pKa ( $\text{HA} / \text{A}^-$ ) $C_2$ $\text{pH}_2 = 2,9$

**Document-1**

Le but de cet exercice est de savoir lequel des deux acides faibles  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et HA est le plus fort.

**1. Détermination de pKa du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$**

- 1.1.** Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- 1.2.** Montrer que  $\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ .

**2. Dosage de la solution (2)**

On dose, à  $25^\circ\text{C}$ , un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution (2) par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en présence d'un indicateur coloré convenable. Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{\text{bE}} = 20,0 \text{ mL}$ .

**2.1.** Nommer la verrerie utilisée pour:

**2.1.1.** Prélever le volume  $V_2$ .

**2.1.2.** Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium.

**2.2.** Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

**2.3.** Choisir, de la liste du **document-2**, l'indicateur coloré convenable pour ce dosage. Justifier.

<b>Indicateur coloré</b>	Hélianthine	Rouge de crésol	Vert de bromocrésol
<b>Zone de virage</b>	3,2 — 4,4	7,2 — 8,2	3,8 — 5,4

**Document-2**

**2.4.** Déterminer la concentration  $C_2$  de la solution (2).

**2.5.** En se référant aux  $C_1$ ,  $pH_1$ ,  $C_2$  et  $pH_2$ , préciser lequel des deux acides HA et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est le plus fort.

### 3. Etude du couple HA / $\text{A}^-$

Un volume  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  de la solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_b = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  est ajouté à un volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution (2) pour atteindre la demi-équivalence. La mesure du pH de la solution obtenue donne une valeur  $pH_3$ .

**3.1.** Choisir la bonne réponse. Justifier.

**3.1.1.** Le rapport  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  dans la solution obtenue est:

a.  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} < 1$       b.  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 1$       c.  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} > 1$

**3.1.2.** La valeur du  $pH_3$  est :

a.  $pH_3 = 4,75$       b.  $pH_3 = 3,75$       c.  $pH_3 = 5,75$

### Exercice 3 (6 points)

### Odeur de poire

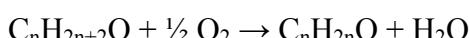
L'éthanoate d'amyle ou parfum de poire peut être obtenu par réaction de l'acide éthanoïque avec l'alcool amylique, alcool extrait de la pomme de terre. La formule générale de cet ester est donnée par :



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

#### 1. Identification de l'ester

L'alcool amylique est un monoalcool saturé et non cyclique. L'oxydation ménagée contrôlée de l'alcool amylique conduit à un composé organique de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  noté (A) selon l'équation :



L'oxydation d'une masse  $m = 8,8 \text{ g}$  de cet alcool conduit à une quantité  $n = 0,1 \text{ mol}$  du composé (A).

**1.1.** Déterminer la masse molaire de l'alcool amylique.

**1.2.** Montrer que la formule moléculaire de l'alcool est  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

**1.3.** Des études expérimentales effectuées sur le composé (A) donnent les résultats du **document-1** :

Composé (A)	Analyse structurale	Test au 2,4-DNPH	Test avec le réactif de Schiff
Résultat	Chaine non-ramifiée	Précipité jaune-orangé	Couleur rose

**Document-1**

En se référant au **document-1** :

- 1.3.1. Déduire la fonction chimique du composé organique (A).
- 1.3.2. Identifier le composé (A).
- 1.3.3. Donner le nom systématique de l'alcool amylique.
- 1.4. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, la réaction de synthèse de l'éthanoate d'amyle.

## 2. Etude de la synthèse

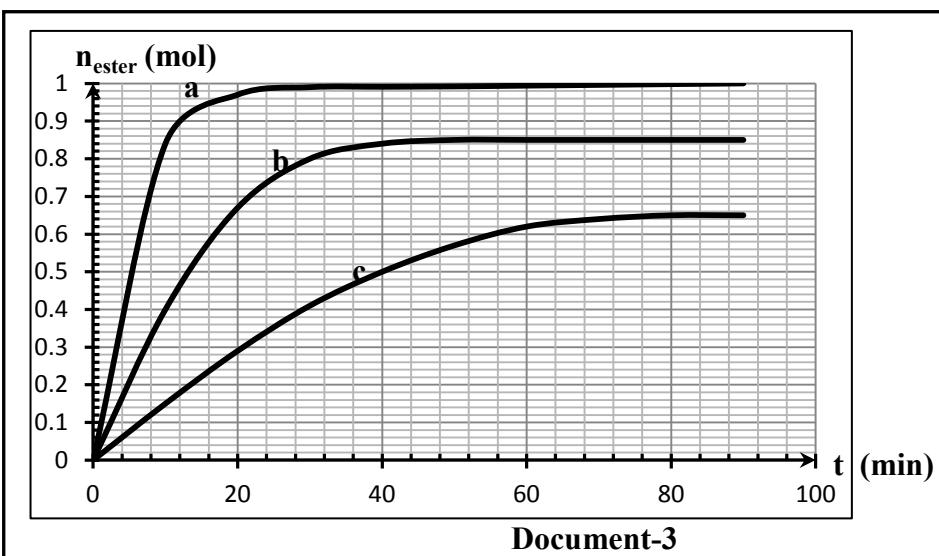
Dans le but de synthétiser l'éthanoate d'amyle, on réalise les trois expériences données dans le **document-2**. Le mélange réactionnel dans les expériences 1 et 2 est chauffé à reflux jusqu'à ce que l'évolution du système réactionnel s'arrête.

	Acide éthanoïque	Alcool amylique	Température	Acide sulfurique
Expérience-1	1 mol	1 mol	T	Quelques gouttes
Expérience-2	1 mol	3 mol	T	Quelques gouttes

	Chlorure d'éthanoyle	Alcool amylique
Expérience-3	1 mol	1 mol

Document-2

Les trois courbes représentant la variation du nombre de moles de l'ester formé au cours du temps dans les trois expériences, sont tracées sur le graphique du **document-3**.



- 2.1. Sachant que le rendement d'une réaction d'estérification d'un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire est 66 %, attribuer en justifiant chaque expérience du **document-2** à sa courbe correspondante du **document-3**.
- 2.2. Indiquer le rôle de l'acide sulfurique dans les deux expériences 1 et 2.
- 2.3. Ecrire la formule semi-développée du chlorure d'éthanoyle.
- 2.4. On répète l'expérience 1 à une température  $T' > T$ . Préciser si l'affirmation suivante est correcte :  
Le nombre de moles de l'ester obtenu à la fin de l'évolution du système réactionnel augmente.

أسس تصحيح مادة الكيمياء

**Exercice 1 (7 points)**

**Décomposition de l'eau de Javel**

Q.	Corrigé	note
1.1	<p>Lors d'une dilution, le nombre de moles du soluté est conservé : <math>C_o \times V_o = C_s \times V_s</math>.</p> <p>Le facteur de dilution <math>F = \frac{C_o}{C_s} = \frac{V_s}{V_o} = 5</math>, alors <math>V_o = 20 \text{ mL}</math>.</p> <p>La verrerie: fiole jaugée de 100 mL, pipette jaugée de 20 mL et un bêcher de 100 mL.</p>	1
1.2	$[\text{ClO}^-] = C_o / F = 1,3 / 5 = 26 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	0,5
2.1.1	$\text{Co}^{2+}$ est un catalyseur car il a accéléré la réaction (un dégagement gazeux est observé seulement dans le bêcher 2) et il reste intact à la fin de la réaction (A la fin du dégagement gazeux, le mélange reste rose).	0,75
2.1.2	<p>A C = constante ; la quantité du catalyseur initiale dans le bêcher 3 est plus grande que celle du bêcher 2 (<math>n = C \times V</math>).</p> <p>Le dégagement gazeux dans le bêcher 3 est plus important que celui du bêcher 2. Par suite la vitesse de décomposition des ions hypochlorite dans le bêcher 3 est plus grande que celle dans le bêcher 2.</p> <p>Conclusion : Plus la quantité du catalyseur est grande plus la vitesse est grande.</p>	0,75
3.1	$n(\text{ClO}^-)_t = n(\text{ClO}^-)_o - n(\text{ClO}^-)_{\text{disp}}$ ; Puisque par stœchiométrie : $n(\text{ClO}^-)_{\text{disp}} = 2 \times n(\text{O}_2)_t$ $n(\text{ClO}^-)_t = n(\text{ClO}^-)_o - 2 \times n(\text{O}_2)_t$ ; $n(\text{ClO}^-)_t = n(\text{ClO}^-)_o - 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_m \times 10^3}$ ; En divisant par $V_s$ en L $[\text{ClO}^-]_t = [\text{ClO}^-]_o - 2 \times \frac{V_{O_2}}{V_m \times 10^3 \times V_s}$ ; $[\text{ClO}^-]_t = 26 \times 10^{-2} - \frac{2V_{O_2}}{22,4 \times 10^3 \times 0,1}$ ; $[\text{ClO}^-]_t = 26 \times 10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{1120}$	1
3.2	A la fin de la réaction $[\text{ClO}^-]_\infty = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ ; Alors $0 = 26 \times 10^{-2} - \frac{V_{O_2\infty}}{1120}$ ; $V_{O_2\infty} = 291,2 \text{ mL}$	0,5
3.3		1
3.4	Le facteur cinétique responsable de cette variation est la concentration des ions hypochlorite.	0,5
3.5	Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle la quantité initiale du réactif $\text{ClO}^-$ se réduit à sa moitié. $[\text{ClO}^-]_{t_{1/2}} = \frac{26 \times 10^{-2}}{2} = 13 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Graphiquement $t_{1/2} = 130 \text{ s}$	1

## Exercice 2 (7 points)

### Acides faibles

Q.	Corrigé	note
1.1	L'équation de la réaction : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.2	$\begin{array}{ccccccc}  \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_3\text{O}^+ \\  C_1 & & \text{slv} & & 0 & & 0 \\  C_1 - x & & \text{slv} & & x & & x  \end{array}$ $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{C_1 - x}$ <p>Avec <math>x = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9}</math>  <math>K_a = 1,78 \times 10^{-5}</math>  <math>\text{pKa} (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = -\log K_a = 4,75</math></p>	1
2.1.1	la verrerie utilisée pour prélever le volume $V_2$ : pipette de 10 mL.	0,25
2.1.2	la verrerie utilisée pour ajouter la solution d'hydroxyde de sodium : burette graduée.	0,25
2.2	L'équation de la réaction de dosage: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,5
2.3	Le pH à l'équivalence est basique car c'est un dosage d'un acide faible par une base forte; donc le rouge de crésol est le plus convenable, car $\text{pH}_E$ est inclus dans sa zone de virage basique.	0,75
2.4	<p>Au point d'équivalence:</p> <p><math>n(\text{CH}_3\text{COOH})</math> introduit dans le bêcher = <math>n(\text{HO}^-)</math> versé à l'équivalence</p> $C_2 \times V_2 = C_b \times V_{bE};$ $C_2 = \frac{C_b \times V_{bE}}{V_2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} \times 20}{10} = 1,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$	1
2.5	$C_1 > C_2$ et $\text{pH}_1 = \text{pH}_2$ , $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans les deux solutions est la même malgré que $C_1 > C_2$ ceci peut être expliqué seulement par le fait que la réaction de l'acide faible HA avec l'eau est plus avancée que celle de l'acide éthanoïque avec l'eau. Donc HA est un acide plus fort que l'acide éthanoïque.	0,75
3.1.1	<p>b. A la demi-équivalence : <math>\frac{[A^-]}{[HA]} = 1</math></p> $\begin{array}{ccccccc}  \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{HO}^- & \rightarrow & \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} \\  \text{A t=0} & C_2 \times V_2 = 1,10^{-4} \text{ mol} & C_b \times V_b = 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} & & 0 & & \text{slv} \\  \text{A t_f} & 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} & 0 & & 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} & & \text{slv}  \end{array}$ <p>Ayant même volume final de solution on aura <math>[A^-] = [HA]</math> et <math>\frac{[A^-]}{[HA]} = 1</math>.</p> <p>N.B : N'importe quel autre raisonnement correct est acceptable.</p>	1
3.1.2	<p>b. <math>\text{pH}_3 = 3,75</math></p> <p>Comme HA est un acide plus fort que l'acide éthanoïque donc <math>\text{pKa}</math> du couple <math>\text{HA}/\text{A}^-</math> est inférieur au <math>\text{pKa}</math> du couple <math>(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-)</math> qui est égale à 4,75 donc <math>\text{pH}_3 = 3,75</math>.</p>	1

**Exercice 3 (6 points)****Parfum de poire**

<b>Q.</b>	<b>Corrigé</b>	<b>Note</b>
<b>1.1</b>	D'après le R.S: $\frac{n_{alcool}}{1} = \frac{n_{C_nH_{2n}O}}{1} = 0,1mol; n_{alcool} = \frac{m}{M}; M = \frac{m}{n} = \frac{8,8}{0,1} = 88 g.mol^{-1}$	<b>0,5</b>
<b>1.2</b>	L'alcool amylique est un monoalcool saturé et non cyclique, sa formule générale est donnée par $C_nH_{2n+2}O$ . $M = 12n + 2n + 2 + 16 = 88 ; 14n = 70 ; n = 5$ . D'où la formule moléculaire de l'alcool est : $C_5H_{12}O$	<b>0,75</b>
<b>1.3.1</b>	Puisque le composé carbonylé donne un test positif avec 2,4-DNPH et un test positif avec le réactif de Schiff. Alors c'est un aldéhyde.	<b>0,5</b>
<b>1.3.2</b>	Le composé (A) est un aldéhyde à chaîne linéaire c'est le pentanal $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CHO$	<b>0,75</b>
<b>1.3.3</b>	L'alcool est le pentan-1-ol	<b>0,25</b>
<b>1.4</b>	$CH_3 - COOH + HO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons CH_3 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 + H_2O$	<b>0,75</b>
<b>2.1</b>	- Puisque dans le cas d'un mélange équimolaire le rendement d'une estérification est de 66% si l'alcool est primaire, donc l'expérience-1 représente un mélange équimolaire et l'alcool est primaire donc le rendement à l'équilibre est de 66% alors $n_{ester\ équilibre} = 0,66\ mol$ . L'expérience-1 correspond à la courbe c. - Dans l'expérience-2 le mélange des réactifs n'est pas équimolaire (écart augmente), donc le rendement dépasse 66% mais reste inférieure à 100% puisque la réaction est toujours limitée. L'expérience-2 correspond à la courbe b. - Dans l'expérience-3 on utilise un dérivé d'acide qui est le chlorure d'éthanoyle à la place de l'acide éthanoïque, la réaction devient totale avec un rendement de 100% alors $n_{ester\ maximal} = 1\ mol$ . L'expérience-3 correspond à la courbe a.	<b>0,5</b> <b>0,5</b> <b>0,5</b>
<b>2.2</b>	L'acide sulfurique est un catalyseur.	<b>0,25</b>
<b>2.3</b>	$CH_3 - COCl$	<b>0,25</b>
<b>2.4</b>	Faux. Étant une réaction athermique, lorsque la température augmente le nombre de moles de l'ester obtenu à la fin de l'évolution du système réactionnel reste le même (ou rendement reste constant).	<b>0,5</b>

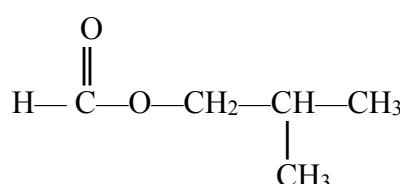
مسابقة في مادة الكيمياء  
الاسم: \_\_\_\_\_  
الرقم: \_\_\_\_\_  
المدة: ساعتان

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

Traiter les trois exercices suivants :

**Exercice 1 (7 points)      Synthèse d'un composé organique**

Le composé organique (E) à goût et à odeur de framboise est utilisé dans l'industrie alimentaire. La formule semi-développée de ce composé est représentée par le **document-1**.



Document-1

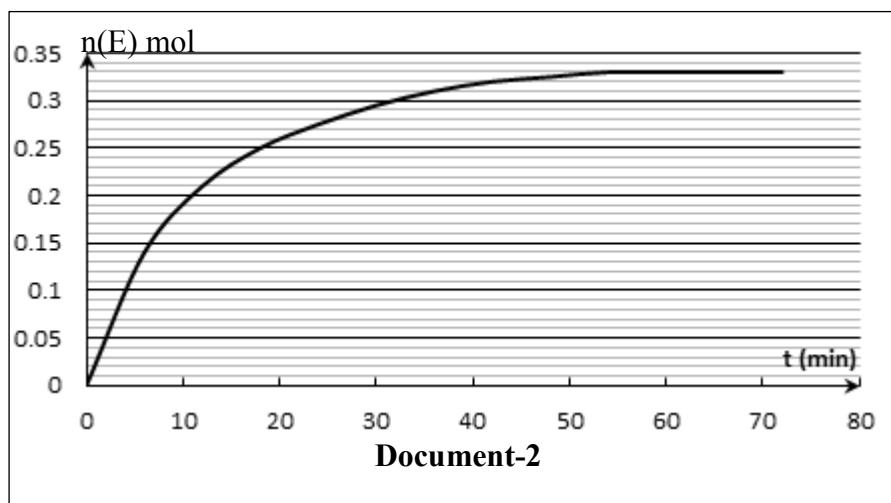
**1. Etude de la structure du composé (E)**

- 1.1. Nommer le groupe fonctionnel de ce composé.
- 1.2. Donner le nom systématique de (E).

**2. Préparation du composé (E)**

Le composé (E) peut être obtenu par la réaction entre un acide carboxylique (A) et un alcool (B).

- 2.1. Identifier l'acide carboxylique (A) et l'alcool (B).
- 2.2. Indiquer la classe de l'alcool (B).
- 2.3. Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation du composé (E) à partir des composés (A) et (B).
- 2.4. A l'instant  $t = 0$ , on mélange 0,5 mol de (A) avec 0,5 mol de (B). On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée et on chauffe à reflux à une température constante  $T$ . Le graphe du **document-2** représente l'évolution du nombre de moles de (E) formé en fonction du temps.



- 2.4.1.** Déterminer le nombre de moles théorique du composé (E) formé.  
**2.4.2.** En se référant au **document-2**, justifier chacune des propositions suivantes :
- Proposition 1** : La réaction de préparation de (E) est lente.  
**Proposition 2** : La réaction de préparation de (E) est limitée.
- 2.4.3.** Calculer le rendement de cette réaction à l'équilibre.

**2.5.** Dans le but d'améliorer le rendement de cette réaction, on propose les deux expériences du **document-3**

	Acide carboxylique (A)	Alcool (B)	Acide sulfurique	Température
<b>Expérience 1</b>	0,5 mol	0,5 mol	Quelques gouttes	$T_1 > T$
<b>Expérience 2</b>	0,5 mol	2,5 mol	Quelques gouttes	T

**Document-3**

Pour chaque expérience du **document-3**, Préciser si le rendement est amélioré.

- 2.6.** Le rendement de cette réaction peut être amélioré en remplaçant l'acide (A) par son dérivé chloré (D).
- 2.6.1.** Nommer le composé (D).  
**2.6.2.** Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation de (D) à partir de l'acide carboxylique (A).

## Exercice 2 (7 points)

### Dosage d'un vinaigre

Le vinaigre est une solution aqueuse d'acide éthanoïque. Le but de cet exercice est de déterminer le degré d'acidité d'un vinaigre blanc du commerce.

- Le degré d'acidité d'un vinaigre est la masse (en g) d'acide éthanoïque dans 100 g de vinaigre.
- La formule semi-développée de l'acide éthanoïque est  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Document-1**

#### Données :

- Masse volumique du vinaigre :  $\mu = 1,020 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- Masse molaire de l'acide éthanoïque :  $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Cette étude est réalisée à  $25^\circ\text{C}$ .

## 1. Préparation d'une solution diluée (S) de vinaigre

On dilue 100 fois une solution ( $S_0$ ) de vinaigre blanc du commerce. On obtient une solution (S). Choisir du **document-2**, le lot le plus convenable pour préparer la solution (S). Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Fiole jaugée de 250 mL Pipette jaugée de 5 mL Bécher de 50 mL	Fiole jaugée de 250 mL Pipette graduée de 5 mL Bécher de 50 mL	Fiole jaugée de 250 mL Eprouvette graduée de 5 mL Bécher de 50 mL

**Document-2**

## 2. Dosage pH-métrique de la solution (S)

On prélève un volume  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution (S) que l'on verse dans un bécher et on y ajoute de l'eau distillée pour assurer l'immersion de l'électrode du pH-mètre. On réalise un dosage pH-métrique en versant progressivement dans le bécher une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les résultats sont groupés dans le tableau du **document-3**.

V <sub>b</sub> (mL)	0	2	4	6	8	9	10	11	12	14
pH	3,5	4,3	4,7	5,0	5,5	5,8	8,2	10,8	11,0	11,2

### Document-3

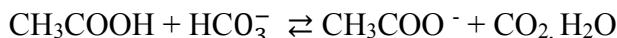
- 2.1.** Tracer la courbe représentant la variation de pH de la solution en fonction du volume de la base versé pH = f(V<sub>b</sub>). Prendre les échelles suivantes :  
En abscisses : 1 cm → 1 mL ; En ordonnées : 1 cm → 1 unité pH.
- 2.2.** En se référant à la courbe pH = f(V<sub>b</sub>) :
- 2.2.1.** Déterminer les coordonnées du point équivalent.
  - 2.2.2.** Donner deux raisons qui vérifient que l'acide éthanoïque est un acide faible.
- 2.3.** Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
- 2.4.** Déterminer la concentration molaire de la solution (S) en acide éthanoïque.
- 2.5.** Déduire le degré d'acidité de la solution commerciale du vinaigre blanc.
- 2.6.** L'hélianthine est un indicateur coloré acido-basique dont la zone de virage est : rouge 3,1 – 4,4 jaune.  
Justifier que l'hélianthine n'est pas convenable pour ce dosage.

### 3. Réaction du vinaigre sur l'hydrogénocarbonate de sodium

**Données :**

- pKa (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 6,4 ; pKa (CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) = 4,8.
- CO<sub>2</sub> est un gaz très peu soluble dans l'eau.

On introduit un volume de vinaigre blanc dans un flacon contenant de l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>). Il se produit une réaction d'équation :

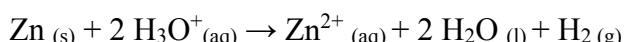


- 3.1.** Vérifier que cette réaction est limitée.  
**3.2.** Préciser l'effet du dégagement de CO<sub>2</sub> sur le déplacement de l'équilibre.

### Exercice 3 (6 points)

### Etude cinétique d'une réaction lente

Le zinc réagit avec une solution d'acide chlorhydrique selon une réaction lente et totale dont l'équation est :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

**Données:**

- L'étude est réalisée à 25 °C.
- Les ions Zn<sup>2+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont indifférents de point de vue acido-basique.
- Le dihydrogène (H<sub>2</sub>) est un gaz pratiquement insoluble dans l'eau.

Une masse m de poudre de zinc est introduite dans un flacon contenant un volume V<sub>0</sub> = 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>) de concentration molaire C<sub>0</sub> et de pH initial pH<sub>0</sub>. **Le mélange réactionnel est stœchiométrique.**

#### 1. Etude préliminaire

- 1.1.** Choisir, en justifiant la réponse, la relation qui relie C<sub>0</sub> à pH<sub>0</sub> :

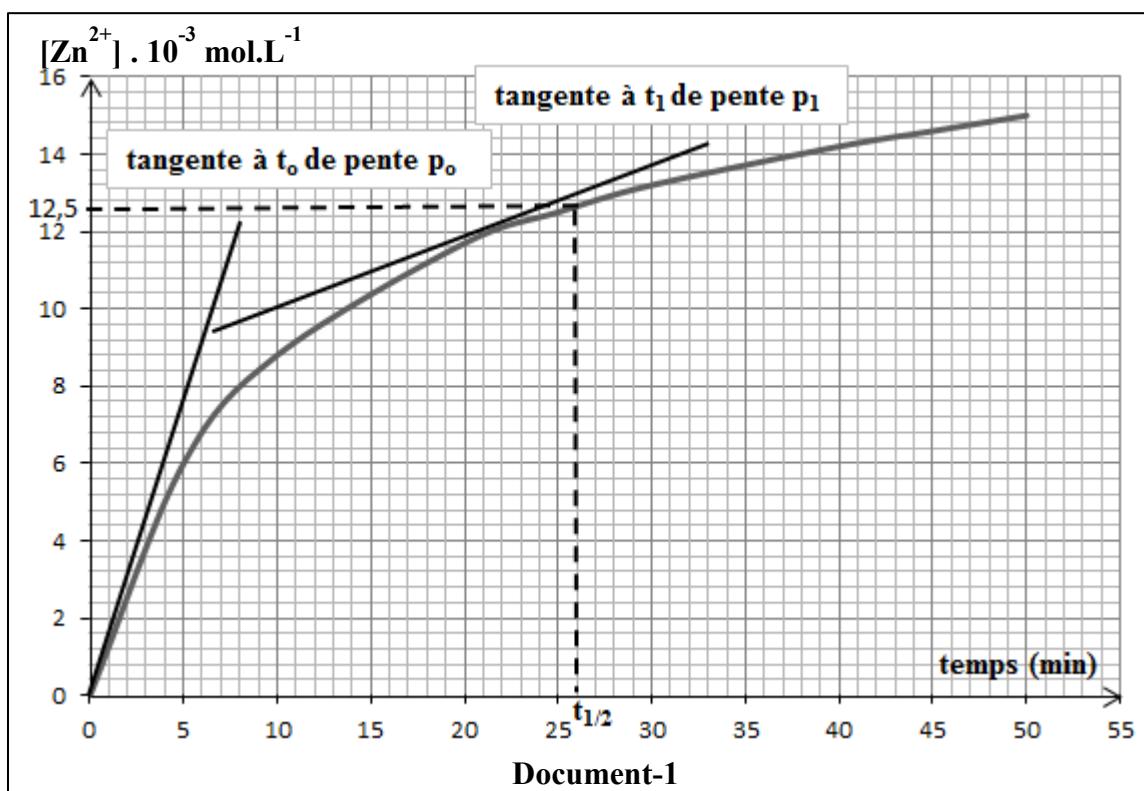
$$\text{a. } C_0 = \frac{1}{\text{pH}_0} \quad \text{b. } C_0 = \frac{1}{10^{\text{pH}_0}} \quad \text{c. } C_0 = \frac{1}{10^{-\text{pH}_0}}$$

- 1.2.** Indiquer comment varie le pH au cours de l'évolution de la réaction. Justifier.

**1.3.** Préciser, d'après les espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel, la valeur du pH à la fin de la réaction.

## 2. Étude cinétique

Le suivi de l'évolution de la concentration molaire des ions  $Zn^{2+}$  en fonction du temps par une méthode appropriée, a permis de tracer la courbe  $[Zn^{2+}] = f(t)$  représentée par le **document-1**.



### 2.1. En se référant au **document-1** :

**2.1.1.** Déduire la variation de la vitesse de formation des ions  $Zn^{2+}$  au cours du temps.

**2.1.2.** Déterminer la valeur de la concentration des ions  $Zn^{2+}$  à la fin de la réaction.

**2.1.3.** Montrer que la concentration molaire  $C_o = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**2.2.** En se référant au **document-1** et à l'équation de la réaction, choisir la relation qui relie la vitesse initiale de disparition des ions  $H_3O^+$ ,  $v_o(H_3O^+)$ , à la pente  $p_0$ . Justifier.

- a.  $v_o(H_3O^+) = -p_0$     b.  $v_o(H_3O^+) = -2p_0$     c.  $v_o(H_3O^+) = p_0$     d.  $v_o(H_3O^+) = 2p_0$

**2.3.** La concentration des ions  $Zn^{2+}$  peut être reliée au pH du milieu réactionnel.

**2.3.1.** Montrer que la concentration molaire des ions  $Zn^{2+}$ , notée  $[Zn^{2+}]_{(t)}$ , formés à chaque instant  $t$  de l'évolution du système réactionnel est reliée au pH du milieu par la relation :

$$[Zn^{2+}]_{(t)} = \frac{1}{2}(C_o - 10^{-pH}).$$

**2.3.2.** Déduire le pH du milieu à  $t = 5$  minutes.

## 3. Etude de l'effet d'un facteur cinétique

On répète l'expérience précédente mais en apportant une seule modification : on utilise un volume  $V_o = 100 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_1 > C_o$ .

Pour chacune des propositions suivantes, répondre par vrai ou faux. Justifier votre réponse.

**3.1.** La concentration molaire des ions  $Zn^{2+}$  à  $t = 5 \text{ min}$  reste égale à  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

**3.2.** La concentration molaire des ions  $Zn^{2+}$  à la fin de réaction est égale à celle trouvée à la question (2.1.2)

أسس تصحيح مادة الكيمياء

Exercice 1 (7 points)      Synthèse d'un composé organique		
Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1	Le nom du groupe fonctionnel est : ester	0,25
1.2	Le nom systématique du compose (E) : méthanoate de 2-méthylpropyle	0,5
2.1	L'acide carboxylique (A) est: HCOOH son nom : acide méthanoïque. L'alcool (B) est : CH <sub>3</sub> – CH – CH <sub>2</sub> OH son nom: 2-méthylpropan-1-ol  $\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
2.2	L'alcool (B) est un alcool primaire.	0,25
2.3	L'équation de la réaction est: HCOOH + CH <sub>3</sub> – CH – CH <sub>2</sub> OH ⇌ H – C – O – CH <sub>2</sub> — CH – CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O  $\begin{array}{ccc}   & &   \\ \text{CH}_3 & & \text{O} \\ & &   \\ & & \text{CH}_3 \end{array}$	0,5
2.4.1	Supposons que cette réaction est totale: R(A) = $\frac{0,5}{1}$ = R(B) = $\frac{0,5}{1}$ alors le mélange des réactifs est stœchiométrique. n(ester) <sub>théorique</sub> = n <sub>o</sub> (A) = 0,5 mol.	0,75
2.4.2	<b>Proposition 1 :</b> La réaction est lente car l'évolution du système a pris plus que 50 min. <b>Proposition 2 :</b> La réaction est limitée car n(ester) obtenu = 0,33 mol est plus petit que 0,5 mol	1
2.4.3	Rendement = $\frac{n(\text{ester}) \text{ obtenu}}{n(\text{ester}) \text{ théorique}} \times 100 = \frac{0,33}{0,5} \times 100 = 66\%$	0,5
2.5	<b>Expérience 1 :</b> en partant d'un mélange équimolaire et puisque la réaction est athermique, l'augmentation de la température n'a aucun effet sur le rendement.  <b>Expérience 2 :</b> en partant d'un mélange non équimolaire le nombre de mol de l'acide estérifié augmente alors le rendement augmente.	1
2.6.1	(D) est chlorure de méthanoyle	0,5
2.6.2	L'équation de substitution de l'acide méthanoïque : HCOOH + PCl <sub>5</sub> → HCOCl + POCl <sub>3</sub> + HCl	0,75

**Exercice 2 (7 points)**
**Dosage d'un vinaigre**

Partie de la Q.	Réponses	Note
1	<p>Lors de la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve :</p> $f = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0}$ <p>pour <math>V_{fiole} = 250 \text{ mL}</math> ; <math>V_0 = \frac{V}{f} = \frac{250}{\frac{100}{100}} = 2,5 \text{ mL}</math></p> <p>donc on choisit le lot 2 car une pipette graduée de 5 mL peut prélever le volume <math>V_0</math>.</p>	1
2.1		1
2.2.1	D'après la méthode des tangentes parallèles : E(10 ; 8,2)	0,5
2.2.2	- la courbe est constituée de 4 parties et possède 2 points d'inflexions. - le $\text{pH}_E = 8,2 > 7$	0,5
2.3	L'équation de la réaction du dosage est: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,75
2.4	A l'équivalence : $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ introduit dans le bêcher = $n(\text{HO}^-)$ versé à l'équivalence $\text{CaVa} = \text{CbVb}_E$ $\text{Ca} = \frac{\text{CbVb}_E}{\text{Va}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .	1
2.5	$f = \frac{C_0}{C}$ alors $C_0 = f \times C = 100 \times 10^{-2} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .  $\mu = \frac{m_{\text{solution}}}{V_{\text{solution}}}$ Volume de 100 g de vinaigre = $\frac{m_{\text{vinaigre}}}{\mu} = \frac{100}{1,020} = 98 \text{ mL}$ ; $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = n \times M = C_0 \times V \times M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \times 0,098 \times 60 = 5,9 \text{ g}$ Le degré d'acidité du la solution commerciale du vinaigre blanc est 5,9°	1
2.6	Puisque $\text{pH}_E = 8,2$ n'est pas compris dans la zone de virage de l'hélianthine alors cet indicateur n'est pas convenable pour ce dosage.	0,5
3.1	$K_R = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{CO}_2\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-6,4}} = 10^{(-4,8 + 6,4)} = 10^{1,6}$ Alors $K_R = 10^{1,6} < 10^4$ alors la réaction est limitée.	0,5
3.2	Le dégagement du $\text{CO}_2$ gazeux formé, au cours de l'évolution du système réactionnel, fait déplacer l'équilibre dans le sens de formation de ce gaz.	0,25

Exercice 3 (6 points)		Etude cinétique d'une réaction lente
Partie de la Q.	Réponses	Note
1.1	L'acide chlorhydrique est un acide fort ; $C_0 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}_0} = \frac{1}{10^{\text{pH}_0}}$	0,5
1.2	On a $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ et comme la concentration molaire des ions $\text{H}_3\text{O}^+$ diminue au cours de cette transformation ( $\text{H}_3\text{O}^+$ réactif de cette transformation) alors pH augmente.	0,5
1.3	A la fin de la réaction les réactifs sont totalement consommés (mélange stœchiométrique) le milieu contient des ions $\text{Zn}^{2+}$ et des ions $\text{Cl}^-$ indifférents de points de vue acido-basique et l'eau espèce à caractère neutre donc le $\text{pH} = 7$	0,5
2.1.1	$v_f(\text{Zn}^{2+})_t$ = pente de la tangente à courbe au point t ; d'après le graphe les pentes des tangentes diminuent au cours du temps alors la vitesse de formation des ions ( $\text{Zn}^{2+}$ ) diminue au cours du temps.	0,5
2.1.2	Par définition $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié de la concentration maximale de $\text{Zn}^{2+}$ est formée. D'où $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{max}} = 2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]_{t=1/2} = 2 \times 12,5 \cdot 10^{-3} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
2.1.3	D'après les rapports stœchiométriques : $\frac{n_o(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} = \frac{n(\text{Zn}^{2+})_{\text{max}}}{1}$ Dans le même volume : $\frac{C_0}{2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{max}}}{1}$ par suite $C_0 = 2 \cdot [\text{Zn}^{2+}]_{\text{(max)}} = 2 \times 0,025 = 0,050 = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .	0,5
2.2	La réponse (d) Par stœchiométrie: $v_o(\text{H}_3\text{O}^+) / 2 = v_o(\text{Zn}^{2+})$ et on sait que $v_o(\text{Zn}^{2+}) = p_o$ Donc $v_o(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot p_o$	0,5
2.3.1	D'après les rapports stœchiométriques et à tout instant t de la réaction $\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagit}}}{2} = \frac{n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}}}{1}$ $n(\text{Zn}^{2+})_{\text{formé}} = \frac{1}{2} (n_o(\text{H}_3\text{O}^+) - n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{réagit}})$ divisons par $V_{\text{solution}}$ : $[\text{Zn}^{2+}]_t = \frac{1}{2} ([\text{H}_3\text{O}^+]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]_t)$ donc : $[\text{Zn}^{2+}]_t = \frac{1}{2} (C_0 - 10^{-\text{pH}})$	0,75
2.3.2	A $t = 5 \text{ min}$ ; $[\text{Zn}^{2+}] = 6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (d'après la courbe) $6 \times 10^{-3} = \frac{1}{2} (50 \times 10^{-3} - 10^{-\text{pH}})$ $10^{-\text{pH}} = 38 \times 10^{-3}$ $-\log(10^{-\text{pH}}) = -\log(38 \times 10^{-3})$ Alors $\text{pH} = 1,42$	0,25
3.1	Faux. A température constante la concentration de l'acide chlorhydrique est un facteur cinétique, son augmentation accélère la réaction ainsi à tout instant on aura : $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{2ème expérience}} > [\text{Zn}^{2+}]_{\text{1ère expérience}}$ et plus particulièrement à $t = 6 \text{ min}$ .	0,75
3.2	Vrai. Car suite à l'augmentation de la concentration de l'acide chlorhydrique ce dernier devient en excès et comme la masse de Zn (réactif limitant) n'a pas changé alors la concentration molaire des ions $\text{Zn}^{2+}$ à la fin de cette réaction reste la même.	0,75

الاسم:  
الرقم:

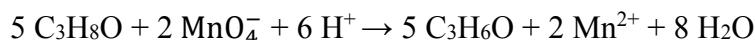
مسابقة في مادة الكيمياء  
المدة: ساعتان

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 :

### **Exercice 1 (7 points)      Etude cinétique de l'oxydation d'un alcool**

L'oxydation ménagée du propan-2-ol par une solution de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) en milieu acide est lente et totale d'équation :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

**Données :** Masse volumique du propan-2-ol :  $\rho(C_3H_8O) = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$ .  
Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(KMnO_4) = 158$  ;  $M(C_3H_8O) = 60$

#### **1. Préparation d'une solution (S) de permanganate de potassium**

**1.1.** Calculer la masse de  $KMnO_4$  solide nécessaire pour préparer 250 mL d'une solution (S) de permanganate de potassium ( $K^+ + MnO_4^-$ ) de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.2.** Citer le matériel indispensable pour réaliser la préparation de cette solution (S).

#### **2. Etude cinétique**

Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de la solution (S) de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et on y ajoute quelques mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique. (L'acide sulfurique est en excès).

A l'instant  $t = 0$ , on ajoute 1 mL de propan-2-ol pur au contenu de l'erlenmeyer.

A différents instants  $t$ , on prélève un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  du mélange réactionnel que l'on verse dans un bêcher contenant 40 mL d'eau glacée. Par une méthode appropriée, on dose les ions permanganate  $MnO_4^-$  contenus dans le bêcher, on en déduit la quantité de matière de  $C_3H_6O$  formé à chaque instant  $t$ .

Les résultats sont donnés dans le tableau du **document-1** :

<b>t (min)</b>	1	2	3	4	6	10	15	20
<b>n (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) (mmol)</b>	3,5	5,5	6,8	7,8	9,3	11	12	12,6

**Document-1**

**2.1.** Tracer la courbe représentant la variation du nombre de moles de ( $C_3H_6O$ ) en fonction du temps :  $n(C_3H_6O) = f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 20 min].

Prendre les échelles suivantes : En abscisses: 1cm pour 2 min

En ordonnées: 1cm pour 1 mmol.

**2.2.** Montrer que  $C_3H_8O$  est le réactif limitant.

**2.3.** Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$

**2.4.** Préciser si chacune des propositions suivantes est vraie ou fausse.

**2.4.1.** L'introduction du volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  du mélange réactionnel dans le bêcher contenant 40 mL d'eau glacée bloque la réaction d'oxydation du propan-2-ol.

**2.4.2.** L'acide sulfurique joue le rôle d'un catalyseur dans cette réaction.

**2.5.** On répète l'expérience réalisée ci-dessus, mais avec une seule modification : le volume  $V = 100 \text{ mL}$  de la solution (S) de permanganate de potassium est introduit dans un erlenmeyer contenant initialement 100 mL d'eau distillée.

Tracer, sur le même graphe de la question 2.1, l'allure de la courbe représentant la variation de la quantité de matière ( $C_3H_6O$ ) en fonction du temps :  $n(C_3H_6O) = g(t)$  dans l'intervalle de temps [0-20 min]. Justifier.

## Exercice 2 (7 points)

### Acide salicylique

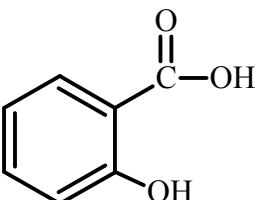
L'étiquette d'une bouteille d'un produit pharmaceutique liquide utilisé pour enlever les verrues porte, entre autres, les informations citées dans le **document-1**

- Volume de la solution : 5 mL
- Masse de la solution : 4 g
- Ingrédient actif : acide salicylique

**Document-1**

Le but de cet exercice est de déterminer la masse de l'acide salicylique contenue dans 100 g de la solution du produit pharmaceutique notée (So).

La formule semi-développée de l'acide salicylique est donnée dans le **document-2**.



**Document-2**

- Données :**
- L'acide salicylique, considéré comme un monoacide carboxylique, est la seule espèce possédant un caractère acido-basique dans la solution (So).
  - L'étude est réalisée à 25°C.
  - Masse molaire de l'acide salicylique est  $M = 138 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 1. Comportement de l'acide salicylique dans l'eau

On dispose d'une solution d'acide salicylique de concentration molaire  $C = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH de cette solution est  $\text{pH} = 2,52$ .

**1.1.** Vérifier que l'acide salicylique est un acide faible.

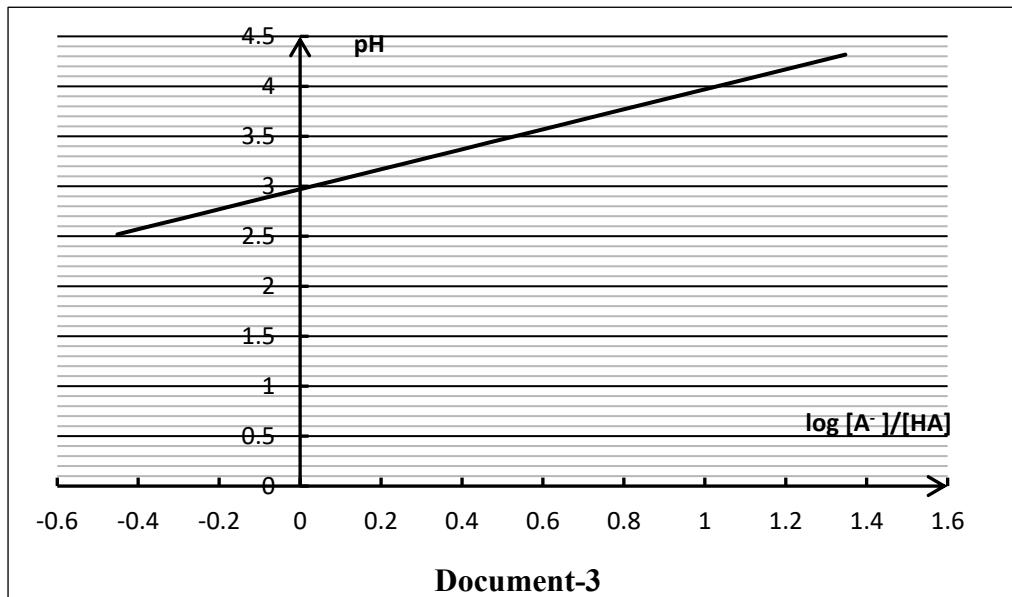
**1.2.** Donner la formule semi-développée de sa base conjuguée.

**1.3.** Ecrire l'équation de la réaction de l'acide salicylique (noté HA) avec l'eau.

**1.4.** Le **document-3** représente la variation du pH d'une solution d'acide salicylique en fonction de

$\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ , où  $[\text{HA}]$  et  $[\text{A}^-]$  représentent respectivement les concentrations molaires de l'acide salicylique et de sa base conjuguée.

Déduire, du **document-3**, la valeur de  $\text{pK}_a$  du couple  $(\text{HA}/\text{A}^-)$ .



## 2. Préparation d'une solution diluée (S) d'acide salicylique

On dilue 50 fois la solution ( $S_0$ ), on obtient une solution (S).

Choisir du **document-4**, le lot le plus convenable pour réaliser cette dilution. Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Pipette jaugée de 10 mL Fiole jaugée de 500 mL Bécher de 50 mL	Eprouvette graduée de 5 mL Fiole jaugée de 500 mL Bécher de 50 mL	Pipette jaugée de 2 mL Fiole jaugée de 100 mL Bécher de 50 mL

**Document-4**

## 3. Dosage de l'acide salicylique dans la solution (S)

On introduit dans un bêcher un volume  $V_1 = 20,0$  mL de la solution (S), on y ajoute 20 mL d'eau distillée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. On réalise un dosage pH-métrique en ajoutant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_B = 1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Le volume de la solution basique ajouté pour atteindre l'équivalence est  $V_{BE} = 23$  mL.

**3.1.** Nommer la verrerie nécessaire pour :

3.1.1. prélever le volume  $V_1$

3.1.2. ajouter la solution d'hydroxyde de sodium.

**3.2.** Ecrire l'équation de la réaction de dosage. (L'acide salicylique est noté HA)

**3.3.** Déterminer la concentration  $C_1$  de l'acide salicylique dans la solution (S). En déduire la valeur de la concentration  $C_0$  de l'acide salicylique dans la solution ( $S_0$ ).

**3.4.** Calculer le pourcentage massique de l'acide salicylique dans la solution ( $S_0$ ).

## 4. Réaction entre l'acide salicylique et l'acide éthanoïque

Dans des conditions spécifiques, une réaction d'estérification se produit entre l'acide salicylique et l'acide éthanoïque.

**4.1.** Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de cette réaction.

**4.2.** Citer deux caractéristiques de cette réaction.

### Exercice 3 (6 points)

### Composé organique (A)

Un composé organique (A) saturé, non-cyclique, monofonctionnel possède une odeur fruitée et un goût amer sucré. Les résultats de l'analyse élémentaire du composé organique (A) de formule  $C_xH_yO_2$  sont représentés dans le **document-1**.

- Pourcentage en masse de carbone : %(C) = 54,55 %
- Pourcentage en masse d'hydrogène : %(H) = 9,1 %

**Document-1**

**Donnée :** Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : M(H) = 1 ; M(C) = 12 ; M(O) = 16

### 1. Famille chimique du composé (A)

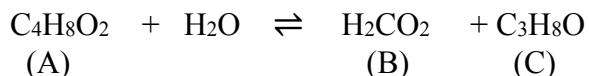
**1.1.** Montrer que la formule moléculaire de (A) est  $C_4H_8O_2$ .

**1.2.** Donner les familles chimiques possibles du composé (A).

**1.3.** Le composé (A) est légèrement soluble dans l'eau. Le pH de la solution (A) à 25°C est égal à 7. Déduire la famille du composé (A).

## 2. Identification du composé (A)

La réaction d'hydrolyse du composé (A) a lieu selon l'équation suivante :



- 2.1. Ecrire la formule semi-développée du composé (B) et donner son nom systématique.
- 2.2. Donner les formules semi-développées possibles du composé (C).
- 2.3. Dans le but d'identifier le composé (C), on réalise les activités expérimentales suivantes :

**1<sup>ère</sup> activité :** on oxyde le composé (C) avec une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$ ). On obtient un composé organique (D).

**2<sup>ème</sup> activité :** on ajoute une solution de 2,4-DNPH au composé (D). On obtient un précipité jaune orangé.

**3<sup>ème</sup> activité :** on chauffe doucement un mélange du composé (D) avec une solution bleue de liqueur de Fehling. On observe la formation d'un précipité rouge brique.

**2.3.1.** En se basant sur les résultats des trois activités expérimentales ci-dessus, montrer que le composé (C) est le propan-1-ol.

**2.3.2.** Identifier le composé organique (A).

## 3. Rendement de la réaction de préparation du composé (A).

Le **document-2** représente deux mélanges réactionnels utilisés pour préparer le composé (A) à partir du composé (B) et du composé (C).

Numéro de la préparation	Mélange réactionnel	Rendement
1	Composé pur (C) + Composé pur (B)	$\mathbf{R_1}$
2	Composé pur (C) + Solution aqueuse du composé (B)	$\mathbf{R_2}$

**Document-2**

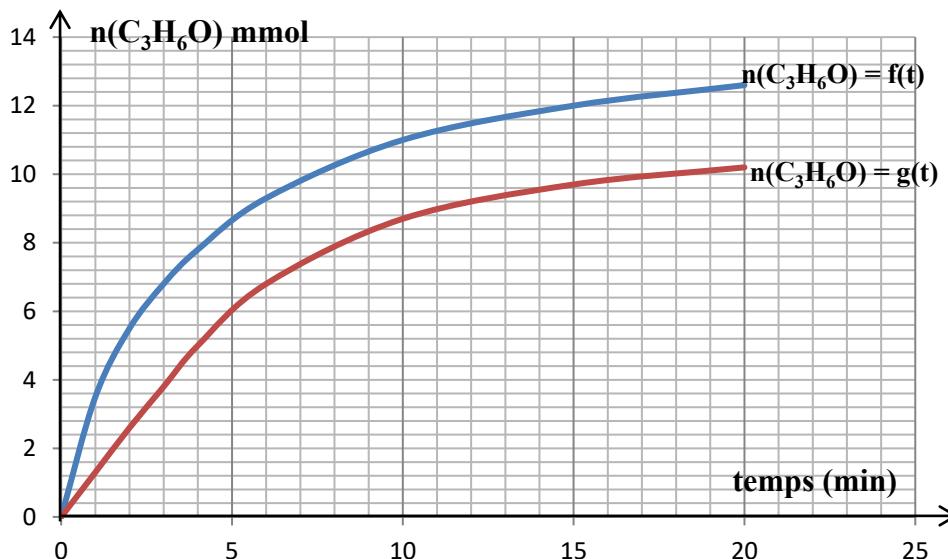
**3.1.** Comparer  $\mathbf{R_1}$  et  $\mathbf{R_2}$  sachant que les 2 mélanges réactionnels contiennent le même nombre de moles de chaque réactif. Justifier.

**3.2.** Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation d'une autre réaction de préparation du composé (A) donnant un rendement plus élevé que  $\mathbf{R_1}$  et  $\mathbf{R_2}$ .

**Exercice 1 (7 points) Etude cinétique de l'oxydation d'un alcool**

Partie de la Q	Réponses	Note
1.1	$C = \frac{n(KMnO_4)}{V(solution)}$ alors $n(KMnO_4) = C \times V = 0,1 \times 250 \cdot 10^{-3} = 0,025 \text{ mol}$ $m(KMnO_4) = n \times M = 0,025 \times 138 = 3,95 \text{ g.}$	0,75
1.2	Le matériel indispensable est : balance de précision, fiole jaugée de 250 mL	0,5
2.1		1
2.2	$n(KMnO_4) = C \times V = 0,1 \times 0,1 = 0,01 \text{ mol};$ $n(C_3H_8O) = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,79 \times 1}{60} = 0,013 \text{ mol};$ $R(KMnO_4) = \frac{0,01}{2} = 5 \cdot 10^{-3}$ $R(C_3H_8O) = \frac{0,013}{5} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ $R(KMnO_4) > R(C_3H_8O)$ alors $C_3H_8O$ est le réactif limitant.	1
2.3	Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire à la formation de la moitié de la quantité maximale du produit formé. D'après la stœchiométrie de la réaction : $\frac{n(C_3H_8O)_0}{5} = \frac{n(C_3H_6O)_\infty}{5}$ donc $n(C_3H_6O)_\infty = 0,013 \text{ mol}$ A $t_{1/2}$ : $n(C_3H_6O)_{t_{1/2}} = \frac{0,013}{2} = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,5 \text{ mmol.}$ Graphiquement $t_{1/2} = 2,8 \text{ min}$	1
2.4.1	Vrai. La température et la concentration initiales des réactifs sont des facteurs cinétiques Quand la température diminue la vitesse de la réaction diminue. La présence de 40 mL d'eau fait diminuer la concentration des réactifs alors la vitesse de la réaction va diminuer.	0,75
2.4.2	Faux. Car l'acide sulfurique est l'un des réactifs de cette réaction.	0,75

2.5



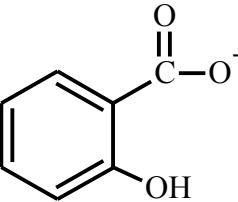
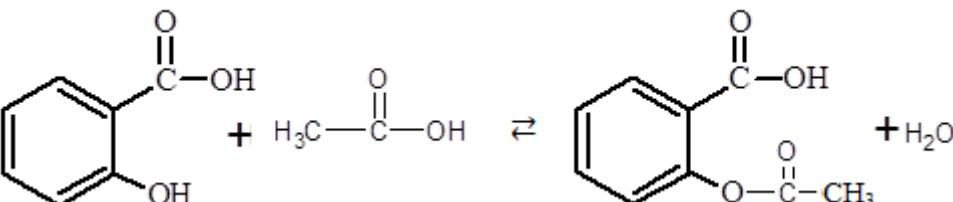
1,25

En présence de 100 mL d'eau distillée, le volume total du mélange réactionnel augmente par suite la concentration initiale des réactifs diminue.

la concentration des réactifs est un facteur cinétique sa diminution fait diminuer la vitesse de de formation de  $C_3H_6O$ .

à chaque instant :

$n(C_3H_6O)$  formé dans la deuxième expérience <  $n(C_3H_6O)$  formé dans la première expérience  $\Rightarrow$  la courbe  $n(C_3H_6O) = g(t)$  est au-dessous de celle de  $n(C_3H_6O) = f(t)$ .

Exercice 2 (7 points)		Acide salicylique	
Partie de la Q.	Réponses	Note	
1.1	Un acide est fort si $\text{PH} = -\log C$ $-\log C = -\log 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 1,93 < \text{pH}$ Alors l'acide salicylique est un acide faible.	0,5	
1.2	La formule de sa base conjuguée est:  	0,5	
1.3	L'équation de la réaction de l'acide salicylique avec l'eau: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5	
1.4	$\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-) + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ pour $\log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0$ ; $\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-)$ graphiquement $\text{pH} = \text{pKa} (\text{HA}/\text{A}^-) = 2,95$	0,5	
2	Durant la dilution le nombre de moles du soluté apporté se conserve : $\frac{C_0}{C_S} = \frac{V_S}{V_O} = 50$ $\Rightarrow V_A = 50 \times V_1$ ; avec $V_A$ = volume de la fiole jaugée et $V_1$ = volume de la pipette ; alors on choisit le lot 3 (pipette jaugée de 2 mL et fiole jaugée de 100 mL) (Remarque: le volume total du liquide utilisé pour enlever les verrues est 5 mL d'après le document-1)	0,75	
3.1.1	Pour prélever $V_1$ on utilise une pipette jaugée de 20 mL,	0,25	
3.1.2	Pour verser la solution d'hydroxyde de sodium on utilise une burette graduée de 25 mL.	0,25	
3.2	L'équation de la réaction de dosage: $\text{HA} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	0,5	
3.3	Au point d'équivalence : $n(\text{HO}^-)$ versé à l'équivalence = $n(\text{HA})$ introduit dans le bêcher $C_B \times V_{BE} = C_1 \times V_1$ $C_1 = \frac{0,01 \times 23 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0,0115 \text{ mol.L}^{-1}$ $C_0 = 50 \times C_1 = 50 \times 0,0115 = 0,575 \text{ mol.L}^{-1}$	1	
3.4	La masse d'acide salicylique dans 5 mL de solution = $C \times V \times M(\text{acide salicylique})$ $= 0,575 \times 0,005 \times 138 = 0,39675 \text{ g}$ $\% (\text{HA}) = \frac{m(\text{HA}) \text{ dans un volume } V \text{ de } S_0}{\text{masse du volume } V \text{ de } S_0} \times 100 = \frac{0,39675}{4} \times 100 = 9,92\% \cong 10\%$	1	
4.1		0,75	
4.2	Deux des trois caractéristiques : Lente, réversible et athermique	0,5	

Exercice 3 (6 points)		Composé organique (A)
Partie de la Q	Réponses	Note
1.1	<p>La formule du composé (A) est <math>C_xH_yO_2</math>  <math>\%O = 100 - (54,55 + 9,1) = 36,35\%</math>  <math>\frac{12X}{54,55} = \frac{Y}{9,1} = \frac{32}{36,35}</math></p> <p>Alors la formule moléculaire du composé (A) est <math>C_4H_8O_2</math></p>	0,75
1.2	<p>La formule moléculaire du composé (A) est de la forme <math>C_nH_{2n}O_2</math>;      Alors les familles chimiques possibles de ce composé sont acide carboxylique ou ester.</p>	0,5
1.3	<p>Puisque le pH de la solution (A) est 7, alors ce composé n'a pas de caractère acide donc A est un ester.</p>	0,5
2.1	<p>Le composé (B) est un acide carboxylique de formule moléculaire <math>H_2CO_2</math>      alors  <math display="block">\begin{array}{c} O \\    \\ \text{Acide méthanoïque} \quad H-C-OH \end{array}</math></p>	0,5
2.2	<p>Les formules semi-développées possibles de (C) sont :  <math>CH_3-CH_2-CH_2OH</math> ou <math>CH_3-CHOH-CH_3</math></p>	0,5
2.3.1	<p>De l'activité expérimentale 2: on déduit que (D) est un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone)      De l'activité expérimentale 3: on déduit que (D) est un aldéhyde.      De l'activité expérimentale 1: l'oxydation ménagée de (C) produit un aldéhyde, alors (C) est un alcool primaire; par suite il est le propan-1-ol.</p>	1
2.3.2	$\begin{array}{c} H-C-O-CH_2-CH_2-CH_3 \\    \\ O \end{array}$ Méthanoate de propyle.	0,75
3.1	<p>Les deux mélanges réactionnels contiennent le même nombre de moles de deux réactifs, mais dans la préparation 2, on utilise une solution aqueuse d'acide méthanoïque.      La présence de l'eau dans le milieu réactionnel, fait déplacer la réaction d'estérification dans le sens inverse ce qui conduit à un rendement <math>R_2</math> inférieure que <math>R_1</math> (le cas où on a utilisé l'acide méthanoïque pur)      Alors <math>R_1 &gt; R_2</math></p>	0,75
3.2	<p>Pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification, on utilise un dérivé d'acide carboxylique.      L'équation de la réaction est:  <math>CH_3-CH_2-CH_2OH + HCOCl \rightarrow \begin{array}{c} H-C-O-CH_2-CH_2-CH_3 \\    \\ O \end{array} + HCl</math></p>	0,75

الاسم: مسابقة في مادة الكيمياء  
الرقم: المدة: ساعة ونصف

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

Traiter les trois exercices suivants :

### Exercice 1 (7 points)

#### Etude cinétique d'une réaction lente

Une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) réagit avec le magnésium métallique selon une réaction lente et totale, dont l'équation est la suivante :



Pour étudier la cinétique de cette réaction, on introduit dans un erlenmeyer, une masse  $m = 0,12 \text{ g}$  de magnésium.

A l'instant  $t = 0$ , on y verse un volume  $V = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution (S) d'acide chlorhydrique de concentration C.

En utilisant une méthode appropriée, on détermine la quantité de dihydrogène gazeux dégagé  $n(\text{H}_2)$  à différents instants t.

Les résultats sont groupés dans le tableau du Document-1 :

t (min)	2	4	6	8	10	12	14	16
$n(\text{H}_2) 10^{-4} \text{ mol}$	8	14	18,8	22,2	25	26,8	28,2	29

Document-1

#### Données :

- Masse molaire du magnésium Mg est :  $M = 24 \text{ g.mol}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à une température  $T = 25^\circ\text{C}$ .
- Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont les seules espèces chimiques à caractère acide dans le système réactionnel.

### 1. Préparation de la solution (S) d'acide chlorhydrique

La solution (S) est préparée en diluant 50 fois une solution ( $S_0$ ) d'acide chlorhydrique.

Choisir, du Document-2, le lot qui permet de réaliser cette dilution avec précision. Justifier.

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Bécher de 100 mL Eprouvette graduée de 10 mL Fiole jaugée de 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 10 mL Fiole jaugée de 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 10 mL Fiole jaugée de 250 mL

Document-2

### 2. Etude préliminaire

A la fin de la réaction, le pH de la solution obtenue est :  $\text{pH} = 0,77$

2.1.Déduire que le magnésium est le réactif limitant.

2.2.Préciser si l'instant  $t = 16 \text{ min}$  représente la fin de cette réaction.

### 3. Etude cinétique

3.1. Tracer la courbe représentant la variation de la quantité de matière de dihydrogène en fonction du temps :  $n(H_2) = f(t)$  dans l'intervalle de temps [0 – 16 min]

Prendre les échelles suivantes : en abscisses : 1 cm pour 1 min  
en ordonnées : 1 cm pour  $2 \cdot 10^{-4}$  mol.

3.2. Déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

3.3. Choisir la bonne réponse. Justifier.

3.3.1. La vitesse de la réaction à un instant ( $t$ ) notée  $v_r$  et la vitesse de disparition des ions  $H_3O^+$  au même instant notée  $v(H_3O^+)_t$  sont reliées par la relation suivante :

$$a) v_r = \frac{v(H_3O^+)_t}{2} \quad b) v_r = 2v(H_3O^+)_t \quad c) v_r = v(H_3O^+)_t$$

3.3.2. La vitesse de disparition des ions  $H_3O^+$  à l'instant  $t_1 = 6$  min est  $v_1 = 2,05 \cdot 10^{-4}$  mol.min $^{-1}$ .

La vitesse de disparition  $v_2$  des ions  $H_3O^+$  à  $t_2 = 12$  min est :

$$a) v_2 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1} \quad b) v_2 = 2,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1} \quad c) v_2 = 0,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol.min}^{-1}$$

3.3.3. La réalisation de la même expérience ci-dessus à une température  $T' > T$  (comme seule

modification) donne un nombre de moles du dihydrogène  $H_2$ ,  $n(H_2)$ , à l'instant  $t = 12$  min :

$$a) n(H_2) > 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad b) n(H_2) < 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad c) n(H_2) = 26,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

### Exercice 2 (6 points)

#### L'acide sulfamique

L'acide sulfamique est un solide blanc cristallin, utilisé comme détartrant pour le nettoyage d'un certain nombre d'appareils électroménagers et d'équipements industriels.

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement de l'acide sulfamique dans l'eau et de déterminer la composition massique de l'acide sulfamique dans un détartrant en poudre à base d'acide sulfamique.

#### Données :

- La masse molaire de l'acide sulfamique est :  $M = 97,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Cette étude est réalisée à  $25^\circ \text{C}$ .

#### 1. Comportement de l'acide sulfamique dans l'eau

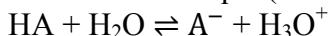
On dispose au laboratoire d'une solution (S) d'acide sulfamique de concentration molaire  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . On mesure le pH de la solution (S), on trouve  $\text{pH}_{(S)} = 2,0$ .

1.1. Calculer la concentration molaire en ions hydronium  $[H_3O^+]$  dans la solution (S).

1.2. Justifier que l'acide sulfamique est un acide fort.

1.3. Pour chacune des deux propositions suivantes, dans le cas où la proposition est vraie la justifier et dans le cas où elle est fausse la corriger.

1.3.1. L'équation de la réaction de l'acide sulfamique (noté HA) avec l'eau est:



1.3.2. Une dilution de 100 fois de la solution (S) fait augmenter son pH de 2 unités.

#### 2. Détermination de la composition massique d'un détartrant

On prépare un volume  $V = 1,0 \text{ L}$  d'une solution (S') à partir d'une masse  $m = 1,00 \text{ g}$  d'un détartrant en poudre à base d'acide sulfamique.

On introduit un volume  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de la solution ( $S'$ ) dans un bêcher puis on ajoute de l'eau distillée afin de bien immerger l'électrode du pH-mètre. On réalise ensuite un dosage pH-métrique, en ajoutant progressivement dans le bêcher, une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration molaire  $C_b = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume de la solution basique nécessaire pour atteindre l'équivalence est  $V_{bE} = 9,8 \text{ mL}$ .

- 2.1. Nommer la verrerie nécessaire pour ajouter la solution basique.
- 2.2. Écrire l'équation de la réaction du dosage.
- 2.3. Déterminer la concentration molaire de l'acide sulfamique dans la solution ( $S'$ ).
- 2.4. Calculer la masse de l'acide sulfamique dans 1L de la solution ( $S'$ ).
- 2.5. Déduire le pourcentage massique de l'acide sulfamique dans ce détartrant.

### Exercice 3 (7 points)

### Propanoate d'isobutyle

Les esters de formule générale  $\text{RCOOR}'$  sont très répandus dans la nature. Beaucoup d'entre eux possèdent des odeurs agréables caractéristiques et contribuent de manière importante aux saveurs et odeurs de certains fruits, plantes et confiseries.

Le but de cet exercice est d'étudier la réaction de préparation du propanoate d'isobutyle d'odeur caractérisant le rhum

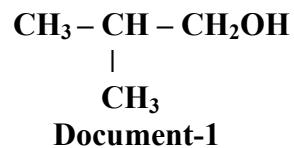
#### 1. Etude de la structure de l'acide propanoïque

La formule moléculaire de l'acide propanoïque est  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$

- 1.1. Écrire la formule semi-développée de l'acide propanoïque.
- 1.2. Encercler et nommer le groupe fonctionnel de cet acide.

#### 2. L'alcool isobutylique

La formule semi-développée de l'alcool isobutylique est donnée dans le **Document-1**



- 2.1. Donner le nom systématique de l'alcool isobutylique.

- 2.2. Identifier la classe de cet alcool.

#### 3. Synthèse du propanoate d'isobutyle

Le propanoate d'isobutyle peut être préparé à partir de l'alcool isobutylique et de l'acide propanoïque.

- 3.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction de préparation du propanoate d'isobutyle.

- 3.2. Donner le nom systématique de l'ester formé.

3.3. On chauffe à reflux un mélange (M) équimolaire contenant 0,1 mol de l'alcool isobutylique et 0,1 mol d'acide propanoïque pendant 40 min et en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

La masse de l'ester obtenue est 8,71 g.

- Pour un mélange initial équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement de la réaction d'estérification à l'équilibre est 67%.
- Masse molaire du propanoate d'isobutyle est :  $M = 130 \text{ g.mol}^{-1}$

### **Document-2**

**3.3.1.** Indiquer l'importance du chauffage à reflux.

**3.3.2.** Déterminer le rendement de cette réaction d'estérification à l'instant  $t = 40 \text{ min}$ .

**3.3.3.** Vérifier, qu'à cet instant, le système réactionnel est à l'état d'équilibre.

**3.3.4.** Un autre mélange réactionnel contenant 0,2 mol de l'alcool isobutylique et 0,2 mol d'acide propanoïque est chauffé à reflux.

Répondre par vrai ou faux et corriger la proposition qui est fausse.

**3.3.4.1.** A l'équilibre, le rendement de cette réaction d'estérification est le même que celui de la réaction du mélange (M).

**3.3.4.2.** La masse de l'ester obtenu à l'équilibre est 8,71 g.

**Exercice 1 (7points)****Etude cinétique d'une réaction lente**

Partie de la Q.	Réponse	Note																								
1	<p>Lors de la dilution la quantité du soluté apporté se conserve</p> $F = \frac{C_0}{C} = \frac{V}{V_0}$ <p>Pour <math>V = 500 \text{ mL}</math>; <math>V_0 = \frac{V}{F} = \frac{500}{50} = 10 \text{ mL}</math></p> <p>Alors on choisit le lot 2</p>	1																								
2.1	Puisque le pH à la fin de la réaction est $0,77 < 7$ alors le milieu final est acide, par suite l'acide chlorhydrique est le réactif en excès et le magnésium sera le réactif limitant.	0,75																								
2.2	<p><math>n(\text{Mg}) = \frac{m(\text{Mg})}{M(\text{Mg})} = \frac{0,12}{24} = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol}</math></p> <p>D'après les rapports stœchiométriques :</p> $\frac{n(\text{Mg})_0}{1} = \frac{n(\text{H}_2)_\infty}{1}$ <p>Alors <math>n(\text{H}_2)_\infty = 50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} &gt; n(\text{H}_2) \text{ à } t = 16 \text{ min} = 29 \cdot 10^{-4} \text{ mol}</math></p> <p>Donc <math>t = 16 \text{ min}</math> n'est pas la fin de la réaction.</p>	1																								
3.1	<table border="1"> <caption>Data points estimated from the graph</caption> <thead> <tr> <th>t (min)</th> <th>n(H<sub>2</sub>) 10<sup>-4</sup> mol</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>4</td></tr> <tr><td>4</td><td>7</td></tr> <tr><td>6</td><td>10</td></tr> <tr><td>8</td><td>13</td></tr> <tr><td>10</td><td>15</td></tr> <tr><td>12</td><td>17</td></tr> <tr><td>14</td><td>19</td></tr> <tr><td>16</td><td>21</td></tr> <tr><td>18</td><td>23</td></tr> <tr><td>20</td><td>25</td></tr> </tbody> </table>	t (min)	n(H <sub>2</sub> ) 10 <sup>-4</sup> mol	0	0	2	4	4	7	6	10	8	13	10	15	12	17	14	19	16	21	18	23	20	25	1
t (min)	n(H <sub>2</sub> ) 10 <sup>-4</sup> mol																									
0	0																									
2	4																									
4	7																									
6	10																									
8	13																									
10	15																									
12	17																									
14	19																									
16	21																									
18	23																									
20	25																									
3.2	<p>Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle il y a formation de la moitié de la quantité du produit maximale</p> $n(\text{H}_2)_{t=1/2} = \frac{n(\text{H}_2)_\infty}{2} = \frac{50 \cdot 10^{-4}}{2} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ <p>Ce qui correspond d'après le graphe à <math>t_{1/2} = 10 \text{ min}</math></p>	1																								
3.3.1	<p>Choix : a</p> <p>Car D'après les rapports stœchiométriques :</p> $V(\text{réaction}) = \frac{V(\text{disparition des ions H}_3\text{O}^+)}{2}$	0,75																								

3.3.2	Choix c [H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] diminue avec le temps (facteur cinétique) donc la vitesse de disparition des ions H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> diminue avec le temps.	<b>0,75</b>
3.3.3.	Choix a Puisque la température augmente, la vitesse de formation du dihydrogène augmente, par suite à t = 12 min : n(H <sub>2</sub> )formé à la température T' > n(H <sub>2</sub> )formé à la température T	<b>0,75</b>

## **Exercice 2 (6points)**

## L'acide Sulfamique

Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,5
1.2	Puisque $[\text{H}_3\text{O}^+] = C$ alors l'acide sulfamique est un acide fort.	0,5
1.3.1	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	0,5
1.3.2	<p>En diluant 100 fois, la nouvelle concentration sera <math>C = \frac{C_0}{100} = \frac{10^{-2}}{100} = 10^{-4}</math></p> <p><math>\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4} = 4</math></p> <p>alors en diluant 100 fois un acide fort, son pH augmente de 2 unités (de 2 à 4)</p>	0,75
2.1	Burette graduée	0,5
2.2	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0,75
2.3	<p>A l'équivalence :</p> $\frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{présent initialement dans le bêcher}}}{C_a V_a} = \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{versé à l'équivalence}}}{C_b V_{bE}}$ $C_a V_a = C_b V_{bE}$ $C_a = \frac{C_b V_{bE}}{V_a} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \times 9,8 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 0,0098 \text{ mol.L}^{-1}$	1,25
2.4	$n(\text{acide sulfamique}) = C \times V = 0,0098 \times 1 = 0,0098 \text{ mol}$ $m(\text{acide sulfammique}) = n \cdot M = 0,0098 \times 97 = 0,9506 \text{ g}$	0,5
2.5	$P = \frac{m(\text{acide sulfamique})}{m(\text{détartrant})} \times 100 = \frac{0,9506}{1} \times 100 = 95,06\%$	0,75

### **Exercice 3 (7points)**

## Propanoate d'isobutyle

Partie de la Q.	Réponse	Note
1.1	La formule semi-développée de l'acide propanoïque est <b>CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – COOH</b>	0,5
1.2	<b>CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> – COOH</b> Le groupe fonctionnel de l'acide propanoïque est le groupe carboxyle.	0,5
2.1	Le nom systématique de l'alcool isobutylique est : 2-méthylpropan-1-ol	0,5
2.2	C'est alcool primaire car le carbone fonctionnel est lié à un seul atome de carbone.	0,5
3.1	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH} + \text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COO--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1
3.2	Le nom systématique de l'ester formé est : propanoate de 2-méthylpropyle	0,5
3.3.1	Le chauffage à reflux accélère la vitesse de la réaction d'estérification sans perte des réactifs et des produits par évaporation	0,5

	$R = \frac{n(\text{ester})\text{obtenu}}{n(\text{ester})\text{théorique}} \times 100$ Or $n(\text{ester})\text{obtenu} = \frac{m(\text{ester})\text{obtenu}}{M} = \frac{871}{130} = 0,067 \text{ mol}$ Cherchons $n(\text{ester})\text{théorique}$ : Supposons que la réaction est totale, d'après les rapports stœchiométriques : $R(\text{alcool}) = \frac{n(\text{alcool})}{1} = 0,1$ $R(\text{acide}) = \frac{n(\text{acide})}{1} = 0,1$ Alors le mélange des réactifs est stœchiométrique Par suite $n(\text{ester})\text{théorique} = n(\text{alcool}) = 0,1 \text{ mol}$  Donc $R = \frac{n(\text{ester})\text{obtenu}}{n(\text{ester})\text{théorique}} \times 100 = \frac{0,067}{0,1} \times 100 = 67 \%$	1
3.3.2	Puisque le mélange des réactifs est équimolaire et l'alcool est primaire et le rendement à l'équilibre est égale à 67% alors le système réactionnel est à l'état d'équilibre.	0,5
3.3.4.1	Vrai Car le nouveau mélange réactionnel avec le même alcool primaire est équimolaire.	0,75
3.3.4.2	Faux $R = \frac{n(\text{ester})\text{obtenu}}{n(\text{ester})\text{théorique}} \times 100$ $n(\text{ester})\text{obtenu} = \frac{R \times n(\text{ester})\text{théorique}}{100} = \frac{67 \times 0,2}{100} = 0,134 \text{ mol}$ $m(\text{ester})\text{obtenu} = n \cdot M = 0,12 \times 130 = 17,42 \text{ g}$	0,75

### Partie spéciale SV

3.3.4.1	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$	0,75
3.3.4.2	Réponse c Car la réaction d'estérification sera totale en remplaçant l'acide propanoïque par son dérivé chloré (le chlorure de propanoyle).	0,75

الاسم:	مسابقة في مادة الكيمياء
الرقم:	المدة: ساعة ونصف

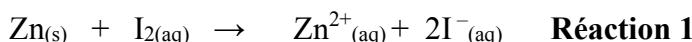
Cette épreuve est constituée de trois exercices. Elle comporte quatre pages numérotées de 1 à 4.  
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.

Traiter les 3 exercices suivants.

### Exercice 1 (7 points)

### Cinétique de la réduction du diiode par le zinc

Le métal zinc (Zn) réagit avec le diiode (I<sub>2</sub>) en solution aqueuse selon une réaction totale et lente dont l'équation est la suivante :



Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de cette réaction.

**Donnée :** Masse molaire du Zn : M ( Zn ) = 65,4 g.mol<sup>-1</sup>.

#### 1. Étude préliminaire

À un instant t = 0, un volume V = 280,0 mL d'une solution de diiode (I<sub>2</sub>) de concentration molaire C<sub>0</sub> = 2,0.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> est introduit dans un bêcher contenant une masse m = 346 mg du métal zinc pur.

La **Réaction 1** est réalisée à une température constante T.

**1.1.** Déterminer le réactif limitant.

**1.2.** Établir la relation entre la concentration du diiode à un instant t , [I<sub>2</sub>]<sub>t</sub> , et la concentration des ions Zn<sup>2+</sup> , [Zn<sup>2+</sup>]<sub>t</sub> , au même instant t.

**1.3.** Montrer que la concentration des ions Zn<sup>2+</sup> à la fin de la réaction est [Zn<sup>2+</sup>]<sub>∞</sub> = 18,9. 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

#### 2. Étude cinétique

Le **Document-1** représente les valeurs des concentrations des ions Zn<sup>2+</sup> , [Zn<sup>2+</sup>] , obtenues à différents instants.

t (s)	30	100	200	400	600	800	1000	1200
[Zn <sup>2+</sup> ] (10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> )	2,4	7,9	10,5	13,8	15,8	17,4	17,9	18,4

**Document-1**

**2.1.** Tracer la courbe représentant la variation de la concentration des ions Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps : [Zn<sup>2+</sup>] = f (t) dans l'intervalle de temps : [0 – 1200 s].

Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 100 s en abscisses

1 cm pour 2,0. 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> en ordonnées.

**2.2.** Préciser, graphiquement, la variation de la vitesse de formation des ions Zn<sup>2+</sup> au cours du temps.

**2.3.** Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction t<sub>½</sub>.

**2.4.** On reprend l'étude cinétique réalisée, ci-haut, avec une seule modification : une température T' > T. Tracer, sur le même graphe de la question **2.1**, l'allure de la courbe représentant la variation de la concentration des ions Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps à la température T': [Zn<sup>2+</sup>] = g (t). Justifier.

## Exercice 2 (6 points)

## L'hydroxyde de sodium

La solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) est incolore et inodore et peut réagir violemment avec les acides forts et l'eau.

L'hydroxyde de sodium est couramment utilisé pour déboucher des canalisations.

Le but de cet exercice est d'étudier le comportement de l'hydroxyde de sodium dans l'eau puis de déterminer sa concentration dans une solution commerciale d'un déboucheur.

### Données :

- Masse molaire de l'hydroxyde de sodium :  $M_{(\text{NaOH})} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- La masse volumique de la solution commerciale d'un déboucheur :  $\rho = 2,13 \text{ g.mL}^{-1}$ .
- L'étude est réalisée à une température  $T = 25^\circ\text{C}$ .
- Le produit ionique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

### 1. Comportement de l'hydroxyde de sodium dans l'eau

Une masse  $m = 0,40 \text{ g}$  d'hydroxyde de sodium solide est dissoute dans de l'eau distillée afin de préparer un volume  $V = 1,0 \text{ L}$  d'une solution (S) d'hydroxyde de sodium.

Le pH de la solution (S) obtenue est :  $\text{pH} = 12$ .

- 1.1. Vérifier que la concentration molaire de la solution (S) est  $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.2. Calculer la concentration en ions hydronium,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , dans la solution (S).
- 1.3. En déduire la concentration en ions hydroxyde,  $[\text{HO}^-]$ , dans cette solution.
- 1.4. Justifier la proposition suivante : « L'hydroxyde de sodium est une base forte ».

### 2. Dilution d'une solution commerciale d'un déboucheur

Une solution commerciale d'un déboucheur notée (S<sub>o</sub>) est très concentrée. Une solution (S') d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) est préparée en diluant 500 fois la solution commerciale (S<sub>o</sub>). Choisir, à partir du **Document-1**, le lot de verrerie le plus précis pour la préparation de la solution (S').

Lot 1	Lot 2	Lot 3
Bécher de 100 mL Éprouvette graduée de 10 mL Fiole jaugée de 500 mL	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 2 mL Fiole jaugée de 1 L	Bécher de 100 mL Pipette jaugée de 2 mL Fiole jaugée de 500 mL

**Document-1**

### 3. Dosage pH-métrique de la solution (S')

Un volume  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  de la solution (S') est introduit dans un bécher puis de l'eau distillée est ajoutée pour bien immerger l'électrode du pH-mètre. Un dosage pH-métrique est réalisé en versant progressivement dans le bécher une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration molaire  $C_a = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Le volume de la solution acide nécessaire pour atteindre l'équivalence est  $V_{aE} = 21,3 \text{ mL}$ .

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
- 3.2. Préciser, en se basant sur les espèces chimiques présentes en solution, si l'addition de l'eau pour bien immerger l'électrode du pH-mètre affecte le pH à l'équivalence  $pH_E$ .
- 3.3. Déterminer la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution (S').
- 3.4. Déduire la concentration molaire en hydroxyde de sodium de la solution commerciale (S<sub>o</sub>) du déboucheur.
- 3.5. Choisir la valeur qui correspond au pourcentage massique de l'hydroxyde de sodium dans la solution commerciale (S<sub>o</sub>) du déboucheur. Justifier.

a) 20%

b) 50%

c) 35 %

### Exercice 3 (7 points)

### Ester éthylique de l'acide isobutyrique

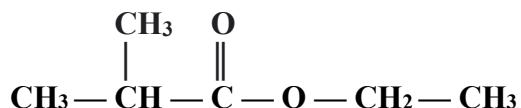
L'ester éthylique de l'acide isobutyrique est un composé au goût sucré. Il est préparé par une réaction d'estérification entre un acide (A) et un alcool (B).

En dehors du corps humain, il a été détecté dans plusieurs aliments différents, comme les pommes, les figues ...

Le but de cet exercice est d'identifier l'acide (A) et l'alcool (B) et d'étudier l'effet de certains facteurs sur le rendement de la réaction d'estérification.

#### 1. Etude de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique

La formule semi-développée de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique est donnée dans le **Document-1**:



Document-1

- 1.1. Recopier la formule semi-développée de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique du **Document-1** et encercler son groupe fonctionnel.
- 1.2. Donner le nom systématique de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique.
- 1.3. L'ester éthylique de l'acide isobutyrique est obtenu à partir de la réaction entre l' acide carboxylique (A) et l' alcool (B). Identifier l'acide (A) et l'alcool (B).

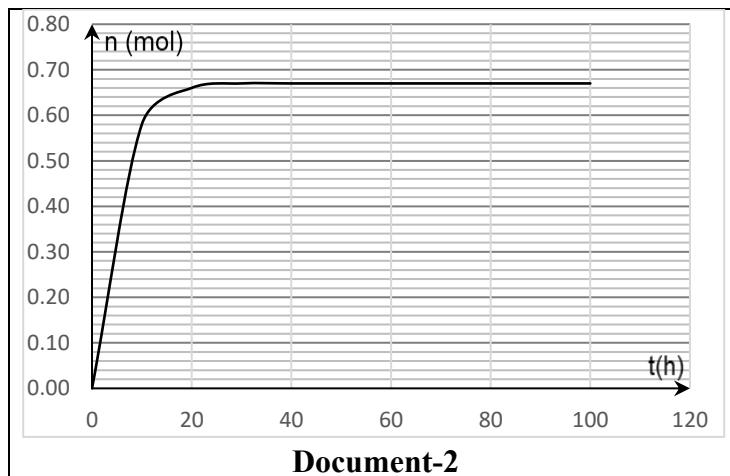
#### 2. Synthèse de l'ester éthylique de l'acide isobutyrique

L'ester éthylique de l'acide isobutyrique peut être préparé à partir d'acide carboxylique (A) et d'alcool (B) selon l'équation suivante :



Un mélange équimolaire (M) contenant 1,0 mol d'acide carboxylique (A) et 1,0 mol d'alcool (B) est chauffé à reflux pendant plusieurs heures en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur.

Le **Document-2** représente l'évolution du nombre de moles de l'ester formé au cours du temps .

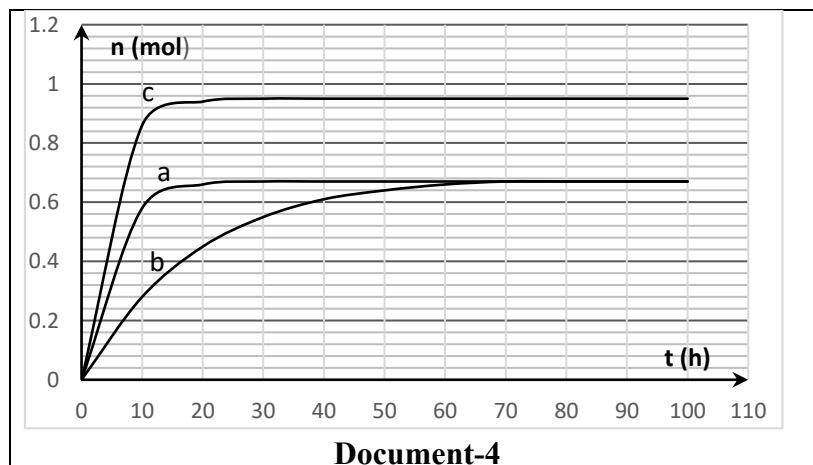


- 2.1.** Donner l'importance du chauffage du mélange réactionnel.  
**2.2.** Justifier, en se basant sur le **Document-2**, que le système a atteint l'état d'équilibre.  
**2.3.** Déterminer le rendement de cette réaction de synthèse.  
**2.4.** On prépare d'autres mélanges réactionnels décrits dans le tableau du **Document-3**.

Mélange réactionnel	Nombre de moles de (A)	Nombre de moles de (B)	Catalyseur	La courbe correspondante
<b>M</b>	1,0 mol	1,0 mol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	a
<b>M'</b>	1,0 mol	1,0 mol		b
<b>M''</b>	1,0 mol	5,0 mol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	c

**Document-3**

Le **Document-4** représente les courbes qui correspondent à l'évolution de la variation de n (ester) en fonction du temps dans chaque mélange.



En se référant au **Document-3** et au **Document-4** :

- 2.4.1.** Déduire l'effet de l'utilisation d'un catalyseur sur l'état d'équilibre.  
**2.4.2.** Proposer un moyen pour augmenter le rendement de la réaction d'estérification.  
Justifier.



These files have been meticulously arranged by the  
'Together We Can' team,  
as we wish you the best of luck on your academic journey,  
filled with happiness and success

Join us in creating a better tomorrow,  
hand in hand!



@wecantogether



[https://linktr.ee/together\\_we\\_can](https://linktr.ee/together_we_can)



@wecantogether0



wecantogether70@gmail.com



+961-76 096391