



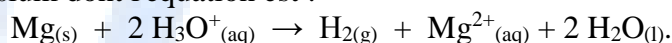
Examen d'entrée 2009-2010

CHIMIE

Durée : 1 heure  
12 juillet 2009

**Premier exercice (10 points)**  
**Étude cinétique en suivant la pression**

Le but de cet exercice est de déterminer le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le magnésium dont l'équation est :



La transformation est supposée totale.

**Protocole :**

Dans un ballon on introduit un volume  $V = 10 \text{ mL}$  d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) de concentration  $C = 8 \text{ mol.L}^{-1}$ . À l'instant initial on plonge un ruban de magnésium de longueur  $l = 5,1 \text{ cm}$  (sans variation appréciable de volume de la solution). Très rapidement on ferme le ballon avec un bouchon percé qui permet de relier, par un tuyau, le contenu du ballon avec un manomètre. On note régulièrement la valeur de la pression indiquée sur le manomètre.

**Données :**

- Un mètre du ruban de magnésium pèse  $1 \text{ g}$ .
- Masse molaire du magnésium :  $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$ .
- Température :  $T = 293 \text{ K}$ .
- L'équation d'état des gaz parfaits est :  $PV = nRT$
- Pression atmosphérique :  $P_{\text{atm}} = 1,1 \times 10^5 \text{ Pa}$ .
- Volume du ballon vide :  $V_0 = 100 \text{ mL}$ .
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ S.I.}$

**1- Étude préliminaire de la réaction**

- 1.1- Déterminer la quantité de matière (en mole) de chacun des deux réactifs à l'état initial.
- 1.2- Déterminer à la fin de la réaction.
  - 1.2.1- le nombre de moles de dihydrogène
  - 1.2.2- la concentration de chacune des espèces chimiques, à part l'eau, présentes dans la solution.
- 1.3- À l'instant initial, la pression dans le ballon est égale à la pression atmosphérique. Au fur et à mesure de la production de gaz la pression va augmenter. Son expression générale est  $P = P_{\text{atm}} + P(\text{H}_2)$  où  $P(\text{H}_2)$  est la pression du dihydrogène occupant tout le volume disponible dans le ballon à chaque instant. Établir la relation qui lie la quantité de matière de dihydrogène produit à chaque instant  $t$  et la pression  $P$  (exprimée en pascal).



## 2- Suivi cinétique de la réaction

Les résultats obtenus permettent de dresser le tableau suivant :

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
n(H <sub>2</sub> ) 10 <sup>-3</sup> mol	0	0,11	0,52	0,89	1,15	1,41	1,68	1,85	2,03

- 2.1- Tracer la courbe qui représente la variation de nombre de moles de dihydrogène en fonction du temps  $n(\text{H}_2) = f(t)$ . Prendre les échelles suivantes : 1 cm (2 carreaux) pour 10 s en abscisses et 1 cm (2 carreaux) pour  $0,2 \times 10^{-3}$  mol en ordonnées.
- 2.2- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
- 2.3- Au bout de 80 s peut-on dire que la réaction est terminée ? Justifier.

## 3- Influence de certains paramètres

Justifier si la valeur du temps de demi-réaction aurait-elle été plus grande ou plus petite que dans l'expérience précédente :

- 3.1- Si on avait utilisé la même masse de magnésium que précédemment mais sous forme de limaille (poudre fine),
- 3.2- Si on avait placé le ballon dans un cristalliseur d'eau chaude.

### Deuxième exercice (8 points) Identification de certains composés organiques

On dispose au laboratoire de quatre flacons non étiquetés et numérotés I, II, III, IV contenant chacun un composé organique liquide différent des autres. Dans le but d'identifier le contenu de chaque flacon on réalise des tests différents sur des échantillons ou des solutions aqueuses du contenu de chaque flacon.

Les résultats de ces tests sont consignés dans le tableau suivant :

Flacon /composé	I/A	II/B	III/C	IV/D
BBT	Jaune	vert	vert	Vert
DNPH	négatif	positif	négatif	négatif
Liquueur de Fehling	négatif	positif	négatif	négatif
Permanganate acidifié	négatif	positif	positif	négatif

- ♦ Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur acido-basique dont la zone de virage est : jaune] **6,0 (vert)** **7,6 [bleu**.
- ♦ Masse molaire en g.mol<sup>-1</sup> : H=1 ; C =12 ; O =16.
- ♦ La solution acidifiée de permanganate de potassium de coloration violette est une solution oxydante pour certaines fonctions organiques.



### **1- Fonctions organiques**

Des expériences réalisées montrent que :

- Le contenu du flacon I (composé A) peut être obtenu soit à partir du flacon II (composé B) ou du flacon III (composé C).
- La déshydrogénation du contenu du flacon III donne le contenu du flacon II.
- Le contenu du flacon IV (composé D) peut être obtenu par réaction entre le contenu du flacon I et le contenu du flacon III.

1.1- Préciser, en le justifiant, la nature des fonctions organiques des composés en question.

1.2- Indiquer l'observation pour chaque test positif.

### **2- Identification du composé A et des autres composés**

La masse volumique du liquide I (composé A) est:  $\mu = 1,05 \text{ g mL}^{-1}$ . On prépare une solution SA en dissolvant 6 ml de A dans l'eau pour avoir 1 L de solution aqueuse. Le dosage de 40 mL de SA par une solution de  $(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$  et de concentration molaire  $C_b = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  nécessite un volume  $V_b = 21 \text{ mL}$ .

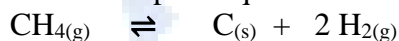
2.1- Montrer que la masse molaire du composé A est :  $M_A = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ .

2.2- Écrire les formules semi-développées et donner les noms des composés A, B, C et D.

### **Troisième exercice (2 points)**

#### **Craquage du méthane**

La réaction de craquage thermique du méthane a pour équation



En partant de  $\text{CH}_4$  seul, à  $500^\circ\text{C}$  et sous la pression  $P = 1 \text{ atm}$  le mélange gazeux contient à l'équilibre 53,4% de  $\text{CH}_4$  et 46,6% de  $\text{H}_2$  (en volume).

- 1- Calculer la constante d'équilibre  $K_p$  à cette température.
- 2- Sachant que le rendement de ce craquage à  $500^\circ\text{C}$  est 30,4% et atteint 99% à  $1300^\circ\text{C}$ , préciser si la réaction de craquage du méthane est exothermique ou endothermique.



**Examen d'entrée 2009-2010**

**Solution de CHIMIE**

**Durée : 1 heure**  
**12 juillet 2009**

**Premier exercice (10 points)**  
**Étude cinétique en suivant la pression**

**1- Étude préliminaire de la réaction**

1.1- Quantités de matière initiale :

$$\text{Pour Mg : } n_1 = \frac{\text{masse}}{\text{masse molaire}} = \frac{5,1 \times 10^{-2}}{24,3} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Pour les ions hydronium : } n_2 = C \times V = 8 \times 10 \times 10^{-3} = 80,0 \times 10^{-3} \text{ mol.} \quad (1 \text{ pt})$$

1.2.1- D'après les coefficients stœchiométriques on a :

$$r_1 = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{1} < r_2 = \frac{80,0 \times 10^{-3}}{2} = 40,0 \times 10^{-3}. \text{ Le magnésium est donc le réactif limitant. La}$$

quantité de matière du dihydrogène à la fin de la réaction est alors :  $n(\text{H}_2)_{\text{max}} = 2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.}$  (1 pt)

1.2.2-  $[\text{Mg}^{2+}] = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0,21 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{Cl}^-] = 8,0 \text{ mol.L}^{-1}$  (ions indifférents) ;  $[\text{H}_3\text{O}^+] =$

$$\frac{80,0 \times 10^{-3} - 2 \times 2,1 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 7,58 \text{ mol.L}^{-1}. \quad (1,5 \text{ pt})$$

1.3- La quantité de matière de dihydrogène peut être donnée par l'équation d'état des gaz parfaits :

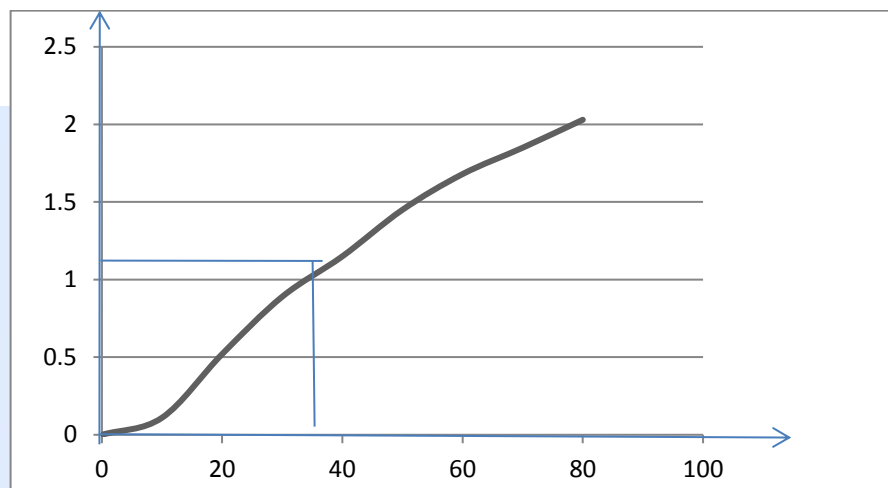
$$n(\text{H}_2) = \frac{P(\text{H}_2) \times V(\text{H}_2)}{RT} = \frac{P - P_{\text{atm}} (V_0 - V)}{RT} = \frac{10^5 (P - 1,1) (100 - 10) 10^{-6}}{8,31 \times 293} =$$

$$(P - 1,1) \times 3,70 \times 10^{-3} \text{ mol.} \quad (1,5 \text{ pt})$$

**2- Suivi cinétique de la réaction**

2.1- La courbe est la suivante :

**(1 pt)**



2.2- Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel le nombre de moles de dihydrogène formé est égal à la moitié de son nombre de moles à la fin de la réaction qui est égal au nombre de moles du réactif limitant (le magnésium) :  $n(\text{H}_2)_{1/2} = \frac{2,1 \times 10^{-3}}{2} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ mol}$  qui correspond d'après le graphe à  $t_{1/2} = 35 \text{ s}$ . **(1.5 pt)**

2.3- Le nombre de moles de dihydrogène à  $t = 80 \text{ s}$  ( $2,03 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) est inférieur au nombre de moles à la fin de la réaction ( $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ). Ce n'est pas donc le temps de fin de la réaction. **(0,5 pt)**

### 3- Influence de certains paramètres

3.1- Lorsqu'on utilise le magnésium sous forme de limaille la surface de contact avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  devient plus grande, la vitesse de la réaction augmente et le temps de demi-réaction devient plus petit. **(1 pt)**

3.2- Lorsqu'on place le ballon dans un cristalliseur contenant de l'eau glacée, la vitesse de la réaction diminue et le temps de demi-réaction devient plus grand. **(1 pt)**



## Deuxième exercice

### Identification de certains composés organiques

#### 1- Fonctions organiques

- 1.1- Le composé A est un acide qui donne une coloration jaune avec le BBT  
Le composé B est un aldéhyde car il réagit avec le DNPH et réagit avec la liqueur de Fehling  
Le composé C réagit avec le permanganate de potassium et par déshydrogénation donne un aldéhyde. C'est alors un alcool primaire.  
Le composé D est un ester car il dérive de la réaction d'un acide avec un alcool. **(2 pts)**
- 1.2- Avec la DNPH on observe un précipité jaune.  
Avec la liqueur de Fehling on observe un précipité rouge brique.  
Avec le permanganate on observe une coloration rose qui devient incolore. **(1,5 pt)**

#### 2- Identification du composé A et des autres composés

- 2.1- A l'équivalence les réactifs réagissent totalement :  $n_{\text{acide}} = n_{\text{base}}$   
$$\frac{6 \times 10,5}{M} \times 40 = 0,2 \times 21. \text{ On tire : } M = \frac{6 \times 1,05 \times 40}{0,2 \times 21} = 60 \text{ g.mol}^{-1}. \quad \textbf{(1 pt)}$$
- 2.2- L'acide  $C_nH_{2n}O_2$ , on tire  $n = 2$  donc la formule semi-développée de A est  $CH_3-COOH$  (acide éthanique) ; B :  $CH_3-CHO$  (éthanal) ; C :  $CH_3-CH_2OH$  (éthanol) ; D :  $CH_3-COO-CH_2-CH_3$  (éthanoate d'éthyle). **(1,5 pt)**

## Troisième exercice

### Craquage du méthane

- 1- La constante d'équilibre  $K_p$  est donnée par la relation :  $K_p = \frac{P(H_2)^2}{P(CH_4)}$
- $P_{H_2} = X_{H_2} P_{\text{total}} = 0,466 \times 1 = 0,466 \text{ atm}$   
 $P_{CH_4} = 0,534 \text{ atm}$
- On tire  $K_p = \frac{(0,466)^2}{0,534} = 0,41 \quad \textbf{(1 pt)}$



2- Partant de  $\text{CH}_4$  le rendement est par définition  $R = \frac{n_{\text{reagissant}}}{n_{\text{initial}}}$

	$\text{CH}_4$	$\text{C}$	$\text{H}_2$	$n_{\text{total}}$
$t = 0$	$n$	0	0	$N$
$t$	$n-x$	$x$	$2x$	$n+x$
$X_i$	$\frac{n-x}{n+x}$		$\frac{2x}{n+x}$	

$$x = \frac{1-\frac{x}{n}}{1+x/n} = \frac{1-R}{1+R} \quad (1+R) X = 1-R ; \quad R = \frac{1-X}{1+X} = 0,304. \quad (1,5 \text{ pt})$$

Le rendement a augmenté lorsque la température augmente. La réaction directe est alors endothermique car l'élévation de la température favorise la réaction dans le sens endothermique.

(1 pt)